Über die Einwirkung von Kobalt auf Hydroxylammoniumsalze

und

Zur Kenntnis von Platin und Gold.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt von

Curt Julius Obermaier
aus Lambrecht.

ACAD. LUDOVIC. BAV. BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 9. März 1910.

Erlangen.
K. B. Hof- und Universitäts-Buchdruckerei von Junge & Sohn.
1910.

218

Gedruckt mit Genehmigung der philosophischen Fakultät der Universität Erlangen.

Referent: Herr Professor Dr. Otto Fischer.

Dekan: Herr Geh. Hofrat Professor Dr. A. Luchs.

I. Über die Einwirkung von Kobalt auf Hydroxylammoniumsalze.

Einleitung.

Im Jahre 1865 hatte Lossen[1]) über eine neue Verbindung von Stickstoff und Sauerstoff berichtet und gleich in dieser ersten Publikation auf die Ähnlichkeit des neuen Produkts mit dem Ammoniak hingewiesen. Der an diese Mitteilung sich schließende Streit zwischen Lossen, Donath, Kolotow u. a. über die Konstitution der neuen Verbindung, „Oxyammoniak" oder „Hydroxylamin" genannt, führte bald dazu, auch nach Verbindungen zu suchen, die denen des Ammoniaks und seiner Derivate mit Metallsalzen entsprächen. Man durfte von solchen Verbindungen zunächst weiteren Aufschluß über den chemischen Charakter des Hydroxylamins selbst erwarten[2]), im Weiteren aber konnten die neu erhaltenen Kenntnisse auch von Wert sein für die Gesamterforschung jener großen und komplizierten Gruppe von Verbindungen, die man unter dem Namen der „Metallammoniake" zusammenfaßt[3]) und da-

1) Z. Chem. [2] 4 (1865), 303.

2) Crismer hat aus dem Bihydroxylaminzinkchlorid: $ZnCl_2 \cdot 2NH_2OH$ zum erstenmal das freie Hydroxylamin erhalten (Bull. soc. chim. [3] 6 (1891), 793).

3) A. Werner kommt durch die Verbindung $\begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix}Pt\left(N\begin{matrix} H_2 \\ OH \end{matrix}\right)_4$, dem Tetrahydroxylaminplatohydroxyd, zu wichtigen Schlüssen bezüglich der „ionogenen Nebenvalenzzahl". Siehe dessen „Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie", 2. Aufl., Braunschweig 1909, S. 61.

mit schließlich für die Systematik der anorganischen Verbindungen überhaupt.

Diese Bemühungen führten zu der Entdeckung einer großen Anzahl von Verbindungen, in welchen Metallsalze das Hydroxylamin sowohl als freie Base als auch in Form seiner Salze gebunden halten, die also vollkommene Analogie zeigen mit den Metallammoniak- und den Metallammoniumverbindungen.

Drei verschiedene Arbeitsweisen wurden zur Darstellung der neuen Verbindungen angewendet und unter Umständen mit einander kombiniert. Man ließ freies Hydroxylamin oder Hydroxylammoniumsalz auf Metallsalz oder Hydroxylammoniumsalz auf Metalloxyd oder endlich Hydroxylammoniumsalz auf Metall einwirken. Der erste Weg ist der meistbetretene; auch der zweite ist öfters mit gutem Erfolg eingeschlagen worden, der dritte seltsamerweise nur ein einziges Mal und zwar von Crismer[1]). Er beschränkte sich auf einen Versuch mit Zink. Auch ist seinem Berichte über den Reaktionsmechanismus wenig zu entnehmen. Es erschien also ebenso wünschenswert, auch auf diesem Wege weiter vorzudringen, wie es von Interesse war, diese eigentümliche Reaktion an sich in ihren Einzelheiten zu untersuchen. Läßt man nämlich feingepulvertes Metall auf festes Hydroxylammoniumsalz oder dessen wäßrige oder alkoholische Lösung einwirken, so tritt eine lebhafte Reaktion unter Gas- und Wärmeentwicklung ein, welche je nach der Natur des Metalls mehr oder minder heftig verläuft. Dieses noch unbearbeitete Gebiet weiter zu bebauen, ist die Aufgabe einer systematischen Reihe von Untersuchungen gewesen, die nach Anweisung und unter Leitung von Herrn Dr. Wilhelm Sieber in München gemacht wurden. Sie erstrecken sich auf Magnesium, Cadmium, Kupfer, Silber, Quecksilber, Eisen und Nickel. Die vorliegende Arbeit ist das Resultat der mit Kobalt angestellten Versuche.

Im Folgenden geben wir zunächst eine kurze Übersicht über die Verbindungen, welche von verschiedenen Autoren

1) Bull. soc. chim. [3] 3 (1890), 114.

und nach verschiedenen Arbeitsweisen dargestellt wurden, sodann werden wir etwas ausführlicher über die Sieberschen Resultate berichten. Es sei hier noch bemerkt, daß bei Zitaten die dort gebrauchte Namen- und Formelgebung beibehalten, sonst aber die von A. Werner vorgeschlagene in Anwendung kam.

Lossen[1]), der Entdecker des Hydroxylamins, hat auch als erster eine Metallsalzverbindung desselben beschrieben. Aus einer wässerigen Lösung des Halb- und Zweidrittelhydroxylammoniumchlorids: $HCl \cdot (NH_2OH)_2$ und $HCl \cdot (NH_2OH)_3$ erhielt er auf Zusatz von Wasserstoffplatinechlorid farblose Nadeln von der Zusammensetzung: $Pt(NH_2OH)_4Cl_2$, eine Verbindung, welche dem ersten Reisetschen[2]) Chlorid: $Pt(NH_3)_4Cl_2$ entspricht.

Unter Lossens Leitung hat Alexander[3]) eingehendere Untersuchungen über diese Verbindung angestellt. Er gewann sie aus einer wäßrigen Lösung von Kaliumplatochlorid und festem Hydroxylammoniumchlorid. Mit Alkalien konnte er daraus die Base $Pt(NH_2OH)_4(OH)_2$ abscheiden. Mit den entsprechenden Säuren oder deren Salzen stellte er ferner folgende Salze der Base dar: $Pt(NH_2OH)_4C_2O_4$, $Pt(NH_2OH)_4SO_4 \cdot H_2O$, $Pt_3(NH_2OH)_{12} \cdot (PO_4)_2 \cdot 3H_2O$. Mit Wasserstoffplatinechlorid oder Kaliumplatochlorid erhielt er aus dem oben erwähnten Chlorid violette Nadeln der Zusammensetzung: $PtCl_2 \cdot 4NH_2OH \cdot PtCl_2$, eine Verbindung, welche er in Parallele setzt mit dem Magnusschen[4]) Salze: $PtCl_2 \cdot 4NH_3 \cdot PtCl_2$. Dampfte er die salzsaure Lösung dieses Salzes auf dem Wasserbade ein, so bildete sich eine isomere Verbindung: $PtCl_2 \cdot 2NH_2OH$ in orangefarbenen Nadeln, welche er für die der zweiten Reisetschen Base $Pt(NH_3)_2(OH)_2$ entsprechende Verbindung hielt.

---

1) Ann. **160** (1871), 247.
2) Ann. chim. phys. [3] **11** (1844), 47.
3) Ann. **246** (1888), 239.
4) Pogg. Ann. **14** (1828), 242.

Behandelte er das Chlorid $PtCl_2 \cdot 4NH_2OH$ mit Ammoniak, so resultierte die Verbindung: $PtCl_2 \cdot 2NH_2OH \cdot 2NH_3$, welche also zwischen dem Salz der Ammoniak- und der Oxaminbase in der Mitte steht.

Unter veränderten Bedingungen konnte er noch andere Verbindungen gewinnen, deren Bestimmung ihm jedoch nicht so ganz sicher schien, so ein braunes amorphes Pulver von der Zusammensetzung $Pt(OH)_2 \cdot 2NH_2OH$ und ein weißes Pulver, welchem er die Formel $PtCl(OH) \cdot 4NH_2OH \cdot 2H_2O$ gab.

In Übereinstimmung damit steht eine Arbeit von Uhlenhuth[1]), welcher aus Wasserstoffplatinechlorid und freiem Hydroxylamin ebenfalls die Base $Pt(NH_2OH)_4 \cdot (OH)_2$ erhielt. Löste er sie in den entsprechenden verdünnten und erwärmten Säuren, so konnte er das Sulfat, das Nitrat (von Alexander nicht erhalten) und das Chlorid darstellen. Gab er zu dem letzteren Wasserstoffplatinechlorid, so entstand das blauviolette Salz: $Pt(NH_2OH)_2Cl_2$ und dessen Isomeres aus dem eingedampften Filtrat des ausgeschiedenen Chlorids.

Ferner kam er zu einer Verbindung[2]): $NiSO_4 \cdot 6NH_2OH$, indem er zu einer kaltgesättigten Lösung von Nickelosulfat die Base in geschmolzenem Zustande gab. Die Lösung wechselte ihre Farbe von Grün über Blau in Rot und schied rote Kristalle von obiger Zusammensetzung ab. Beim Erhitzen erlitt die Verbindung den gleichen Farbenwechsel in umgekehrter Richtung.

Ebenfalls komplexe Verbindungen, welche große Ähnlichkeit mit den entsprechenden Ammoniak- und Aminbasen zeigen, sind die von Feldt[3]) entdeckten, von Werner und Berl[4]) näher beschriebenen Hexahydroxylaminkobaltiverbindungen des Typus: $[Co(NH_2OH)_6]X_3$.

Feldt suspendierte das von ihm gefundene $CoOCl \cdot 2NH_2OH$ in gekühltem Alkohol und gab tropfenweise alkoholische Salz-

1) Ann. **311** (1900), 120.
2) Ann. **307** (1899), 322.
3) Ber. **27** (1894), 401.
4) Ber. **38** (1905), 893.

säure hinzu. In goldgelben bis bronzefarbenen Nadeln kristallisierte das Chlorid: $[Co(NH_2OH)_6]Cl_3$ aus. Durch Umsetzung mit Ammoniumoxalat erhielt er die Verbindung $[Co(NH_2OH)_6]_2 \cdot (C_2O_4)_3$.

Werner und Berl fanden einen neuen, bequemeren und ergiebigeren Weg zur Darstellung dieser Salze und zwar erhielten sie aus den meisten Ammoniak- und Aminkobaltiverbindungen in alkalischer Lösung, am ergiebigsten aus dem Dichlorodiäthylendiaminkobaltichlorid Reaktionsprodukte, welche beim Ansäuern Hexahydroxylaminkobaltichlorid gaben. Aus dessen wässriger Lösung gewannen sie mit den entsprechenden Säuren oder deren Kalium- oder Ammoniumsalzen weiter das Bromid: $[Co(NH_2OH)_6]Br_3$, das Oxalat: $[Co(NH_2OH)_6]_2 \cdot (C_2O_4)_3$ (schon von Feldt beschrieben), das Nitrat: $[Co(NH_2OH)_6] \cdot (NO_3)_3$, das Sulfat: $[Co(NH_2OH)_6]_2 \cdot (SO_4)_3$ und das Cyanid (wegen Zersetzlichkeit nicht analysiert).

Während die bisher besprochenen Verbindungen durchweg komplexen Charakter haben, ist dies bei den folgenden, wenigstens bei der Mehrzahl, nicht der Fall.

Zufällig, bei Untersuchungen über das Wasserstoffperoxyd, fand Crismer[1]) die Verbindung $ZnCl_2 \cdot 2NH_2OH$.

Da seine Arbeitsweise in diesem Falle analog der unsrigen war und auch im Laufe dieser Untersuchung auf seine Angaben zurückgegriffen wird, sei sein Bericht, übersetzt, hier wiedergegeben:

„20 g $NH_2OH \cdot HCl$, in 200 ccm Wasser gelöst, werden mit 40,58 g reinem Stangenzink behandelt. Man beobachtet in den ersten fünfzehn Minuten weder eine Temperaturerhöhung noch eine Gasentwicklung. Nun erhitzt man auf dem Wasserbade einige Stunden lang; es entsteht eine sehr schwache Gasentwicklung; nach zwei Tagen schließlich gibt das zurückgewogene Zink einen Gewichtsverlust von 4,93 g an; das entwickelte Gas beträgt 28 ccm und explodiert nicht mit Sauerstoff; der Versuch wird fortgesetzt mit einem großen Ausfall an Zink. Nach zwei Tagen trübt sich die Flüssigkeit. Man

1) Bull. soc. chim. [3] 3 (1890), 114.

filtriert heiß. Beim Erkalten erhält man hemisphärische Kristalle in Gestalt dicker Warzen etc.“

Dieselbe Verbindung erhielt er noch auf folgende Weise: Er behandelte die wässrige Lösung von Hydroxylammoniumchlorid mit Zinksulfat und Baryumkarbonat oder mit Zinkoxyd bzw. Zinkkarbonat oder ferner die alkalische Lösung von freiem Hydroxylamin mit Zinkchlorid oder schließlich die alkoholische Lösung von Hydroxylammoniumchlorid mit Zinkoxyd. Ebenso gewann er die Verbindungen: $CdCl_2 \cdot 2NH_2OH$ und $BaCl_2 \cdot 2NH_2OH$. Keine Ergebnisse hatte er bei den Versuchen mit Calcium, Magnesium, Eisen und Kobalt.

Feldt[1]) ließ auf die alkoholische Lösung von Kobaltochlorid freies und Hydroxylammoniumchlorid einwirken, wobei er in einer Wasserstoffatmosphäre arbeitete, und kam so zu den Verbindungen: $CoCl_2 \cdot 2NH_2OH$, $CoSO_4 \cdot NH_2OH \cdot 2H_2O$, $MnCl_2 \cdot 2NH_2OH$, $MnSO_4 \cdot NH_2OH \cdot 2H_2O$ (die Sulfate aus wässriger Lösung). Behandelte er das Hydroxylaminkobaltochlorid mit Sauerstoff, so entstand $CoOCl \cdot 2NH_2OH$.

Goldschmidt und Syngros[2]) versetzten die wässrige Lösung der betreffenden Metallchloride und des Hydroxylammoniumchlorids mit der äquivalenten Menge Soda, leiteten einen Luftstrom durch die Lösung und fällten so die Verbindungen: $ZnCO_3 \cdot 2NH_2OH$ und $CdCl_2 \cdot 2NH_2OH$ aus. Daß im letzteren Falle nicht das Karbonat entstand, führen sie auf die geringe Dissoziation des Cadmiumchlorids in wässriger Lösung zurück. Analog gewannen sie die Verbindung: $4MnCl_2 \cdot 3NH_2OH \cdot 2H_2O$. Der Versuch mit Eisen lieferte Hydroxylaminferrokarbonat von schwarzer Farbe, welches jedoch wegen seiner Zersetzlichkeit nicht analysiert werden konnte. Ebenso verlief der Versuch beim Kobalt. Beim Nickel fielen je nach der Dauer des durchgeleiteten Luftstromes Verbindungen aus wie: $2Ni(OH)_2 \cdot 4NiCO_3 \cdot 5NH_2OH \cdot 7H_2O$ von schwachgelbgrüner Farbe, $2Ni(OH)_2 \cdot 4NiCO_3 \cdot 6NH_2OH \cdot 6H_2O$ von blaß-

1) Ber. **27** (1894), 401.
2) Z. anorg. Chem. **2** (1894), 129.

grüner Farbe und schließlich ein intensiv blaugrüner Niederschlag. Aus den Lösungen der Calcium-, Magnesium-, Blei- und Zinnsalze wurden keine Niederschläge erhalten. Versuche darüber, ob in den Lösungen, vor der Fällung der Salze durch den Luftstrom, das Ion $Me(NH_2OH)^{\cdot\cdot}$ vorhanden sei, wurden nach der kryoskopischen Methode angestellt und ergaben, daß dies beim Zinn und Eisen zum Teil, beim Mangan aber nicht der Fall war.

Eine große Reihe von Verbindungen erhielt G. Antonow[1]), indem er die betreffenden Metalloxyde mit wässrigen Lösungen von Hydroxylammoniumchlorid erwärmte, heiß filtrierte und zwecks Kristallisation mit wechselnden Mengen von Alkohol versetzte: $BaCl_2 \cdot NH_2OH \cdot 2H_2O$; $2SrCl_2 \cdot 9NH_2OH \cdot 3HCl \cdot H_2O$; $2SrCl_2 \cdot 5NH_2OH \cdot 2H_2O$; $CaCl_2 \cdot 2NH_2OH$; $CaCl_2 \cdot 2NH_2OH \cdot H_2O$; $CaCl_2 \cdot 2NH_2OH \cdot 2H_2O$; $2CaCl_2 \cdot 2NH_2OH \cdot 6H_2O$; $2CaCl_2 \cdot 5NH_2OH \cdot 4H_2O$; $4CaCl_2 \cdot NH_2OH \cdot 20H_2O$; $CaCl_2 \cdot 3NH_2OH \cdot HCl$; $MgCl_2 \cdot 2NH_2OH \cdot 2H_2O$.

Maxwell Adams[2]) gewann aus Cadmiumbromid bzw. Cadmiumjodid und der freien Base die Verbindungen: $CdBr_2 \cdot 2NH_2OH$; $CdJ_2 \cdot 2NH_2OH$; ferner aus Quecksilberoxyd und Quecksilberchlorid einerseits und Hydroxylamin und Hydroxylammoniumchlorid andrerseits unter Kühlung der Lösung auf -10^0 eine Reihe von Verbindungen: $HgCl_2 \cdot 2NH_2OH$; $HgCl_2 \cdot 2NH_2OH \cdot 2(NH_2OHHCl)$; $HgCl_2 \cdot 2NH_2OH \cdot (NH_2OH)_2HCl$; $HgCl_2 \cdot NH_2OHHCl$; $2HgCl_2 \cdot 5NH_2OH \cdot HCl$; $HgBr_2 \cdot 2NH_2OH \cdot 2(NH_2OHHBr)$; $HgSO_4 \cdot 2NH_2OH \cdot H_2O$. Die entsprechenden Verbindungen des Jods konnten nicht erhalten werden.

Der Vollständigkeit halber seien auch die folgenden Verbindungen angeführt: $(NH_2OH)_2H_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$; $(NH_2OH)_2H_2SO_4 \cdot Fe_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$; $(NH_2OH)_2H_2SO_4 \cdot Cr_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$; $(NH_2OH)_2H_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$; welche von Meyerink[3]) dargestellt wurden, indem er die wässrigen Lösungen der Salze in dem Verhältnis der zu erwartenden Verbindungen vermischte.

1) J. russ. phys. Ges. **37**, 476; C.B. **1905**, II, 810.
2) Am. Chem. J. 28, 198; C.B. **1902**, II, 1030.
3) Ber. **10** (1877), 1946.

Es erübrigt nun noch, etwas ausführlicher über die Untersuchungen von Sieber auf diesem Gebiete zu berichten.

Die unmittelbare Veranlassung dazu war die Beobachtung, daß festes Hydroxylammoniumchlorid, mit gepulvertem Zink vermischt, unter heftiger Wärme- und Gasentwicklung in fast explosionsartige Reaktion tritt. Dasselbe ist der Fall, wenn man statt des festen eine wässrige Lösung des Hydroxylammoniumsalzes verwendet. Da aber das Zink in dieser Hinsicht schon von Crismer (s S. 5) bearbeitet war, so wurde die Untersuchung auf das Magnesium und Cadmium gerichtet.

Auch diese beiden Metalle reagierten, in feinverteiltem Zustande mit festem Hydroxylammoniumchlorid vermischt, besonders beim Erwärmen sehr lebhaft; das dabei entwickelte Gas enthielt auch Ammoniak.

Nun wurde gepulvertes Magnesium in eine wässrige Lösung des Chlorids eingetragen. Die Lösung erhitzte sich unter Gasentwicklung auf 90°—100°. Die Endprodukte in der Lösung waren hauptsächlich Magnesiumchlorid und Ammoniumchlorid. Um die Heftigkeit der Reaktion zu mildern, wurde der Versuch in zweifacher Weise modifiziert. Man arbeitete wie vorhin unter Eiskühlung, sodaß eine Temperatur von 30° C nicht überschritten wurde; nach vollendetem Eintragen des Magnesiums wurde die Lösung filtriert und mit Alkohol versetzt, worauf eine Verbindung von der Zusammensetzung $MgCl_2 \cdot NH_2OH \cdot 2H_2O$ auskristallisierte. Das Gleiche wurde ohne Kühlung dadurch erreicht, daß man als Lösungsmittel Alkohol verwendete.

Das Cadmium reagierte weniger heftig, sodaß man nach dem Eintragen des Metalls bis zu dessen völliger Lösung auf dem Wasserbade weiter erhitzte. Im übrigen verfuhr man wie oben und erhielt so die Verbindung: $CdCl_2 \cdot 2NH_2OH$.

Daran schliessen sich Arbeiten über das Kupfer, Silber, Quecksilber, Eisen[1]) und Nickel[2]). Kupfer und festes Hydro-

1) „Über die Einwirkung von Kupfer, Quecksilber, Silber und Eisen auf Hydroxylaminsalze“ Inaug.-Dissert. von E. Spiegel, Erlangen 1906.

2) „Über die Einwirkung von metallischem Nickel auf Hydroxylaminsalze“ Inaug.-Dissert. von Michel, Gießen 1909.

xylammoniumchlorid reagierten, miteinander vermengt, unter Wärme und Gasentwicklung und Bildung von Cuprochlorid, Cuprichlorid und Cupriammoniumchlorid. In wässriger Lösung gaben sie die Verbindungen: Cu_2Cl_2, $CuCl_2 \cdot 3\,Cu(OH)_2$, $CuCl_2 \cdot 2\,NH_4Cl \cdot 2\,H_2O$; in alkoholischer Lösung: $Cu_2Cl_2 \cdot 2\,NH_4Cl$, $3\,Cu_2Cl_2 \cdot 4\,NH_4Cl \cdot 2\,NH_3$, $CuCl_2 \cdot NH_3 \cdot NH_4Cl$, $2(CuCl_2 \cdot 2\,NH_3) \cdot NH_4Cl$, $3(CuCl_2 \cdot 2\,NH_3) \cdot 2\,NH_4Cl$, $3(CuCl_2 \cdot 2\,NH_3) \cdot NH_4Cl$; Kupfer und festes Hydroxylammoniumsulfat oder -phosphat reagierten erst beim Erhitzen.

Kupfer und Hydroxylammoniumsulfat in wässriger Lösung gaben: $CuSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6\,H_2O$.

Silber und Quecksilber reagierten nicht mit Hydroxylammoniumsalzen.

Eisen und festes Hydroxylammoniumchlorid, -sulfat oder -phosphat reagierten erst beim Erwärmen.

Eisen und Hydroxylammoniumchlorid gaben in wässriger Lösung $FeCl_5 \cdot 2\,NH_4Cl \cdot H_2O$, in alkoholischer $FeCl_2 \cdot 2\,NH_4Cl$.

Eisen und Hydroxylammoniumsulfat in wässriger Lösung gaben: $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6\,H_2O$.

Eisen und Hydroxylammoniumphosphat in wässriger Lösung reagierten nicht.

Nickel und festes Hydroxylammoniumchlorid reagierten nicht miteinander.

Nickel, in eine wässrige Lösung des gleichen Salzes bei Zimmertemperatur eingetragen, veranlaßte nach kurzem Stehen eine lebhafte Wärme- und Gasentwicklung, wobei jedoch kein Ammoniak nachgewiesen werden konnte. Aus dem festen und flüssigen Teil der Kondensation wurden folgende Verbindungen isoliert: $NiCl_2 \cdot 2\,NH_2OH \cdot 3\,NH_4Cl \cdot H_2O$; $NiCl_2 \cdot 4\,NH_2OH \cdot 16\,NH_2OHHCl$; $2\,NiCl_2 \cdot 3\,NH_2OH \cdot 5\,NH_4Cl \cdot 4\,H_2O$; $NiCl_2 \cdot NH_2OH \cdot 5\,NH_4Cl \cdot 6\,H_2O$. Aus einer Kondensation bei Siedehitze unter sonst gleichen Bedingungen resultierten die nachstehenden Verbindungen: $NiCl_2 \cdot NH_2OH \cdot 4\,NH_4Cl \cdot 2\,H_2O$; $2NiCl_2 \cdot NH_2OH \cdot 4\,NH_4Cl \cdot 5\,H_2O$ und aus einer Kondensation mit gewöhnlichem Alkohol als Lösungsmittel entstand die Verbindung: $NiCl_2 \cdot 2\,NH_2OH \cdot 3\,NH_2OHHCl \cdot 2\,NH_4Cl$.

Experimenteller Teil.

I. Über die Einwirkung von Kobalt auf festes Hydroxylammoniumchlorid.

Kobalt und festes Hydroxylammoniumchlorid wurden miteinander innig vermengt. Beim Erhitzen trat eine lebhafte Reaktion ein unter Entwicklung von Ammoniakdämpfen und Salpetrigsäureanhydrid. Der feste Rückstand löste sich in Wasser und bestand aus Kobaltochlorid und Ammoniumchlorid.

II. Über die Einwirkung von Kobalt auf die wässrige Lösung von Hydroxylammoniumchlorid bei Zimmertemperatur.

12 g Hydroxylammoniumchlorid wurde in 150 ccm kaltem Wasser gelöst und in diese Lösung 5 g feingepulvertes Kobalt allmählich eingetragen. Diese Mengenverhältnisse waren so gewählt, daß auf ein Verbindungsgewicht des Kobalts zwei Verbindungsgewichte des Hydroxylammoniumsalzes kamen. Nach ungefähr halbstündigem Stehen begann eine schwache Gasentwicklung und gleichzeitig färbte sich die Flüssigkeit schwach rot. Um die langsam fortschreitende Reaktion zu beschleunigen und vollständig zu machen, wurde das abgesetzte Kobalt durch täglich mehrmaliges lebhaftes Umrühren immer von neuem in der überstehenden Lösung suspendiert. Die dabei aufsteigenden Gasblasen auf saure oder alkalische Reaktion zu prüfen war wegen ihrer geringen Menge unmöglich. Ganz allmählich nahm die Lösung eine immer lebhaftere Rotfärbung an, die Oberfläche bedeckte sich mit einer braunen metallglänzenden Haut und das Kobalt überzog sich mit einer

braunen Substanz. Diese verwandelte sich im weiteren Verlauf der Reaktion in eine hellrosa gefärbte Masse und nach ungefähr 6 Monaten war alles metallische Kobalt bis auf wenige gröbere Körnchen verschwunden; die Gasentwicklung hatte aufgehört, am Boden hatte sich eine hellrosa gefärbte Substanz abgesetzt, während die überstehende klare Flüssigkeit eine tiefdunkelrote Färbung angenommen hatte.

Damit konnte die Reaktion als beendet betrachtet und mit der Verarbeitung und Untersuchung der Reaktionsprodukte begonnen werden. Zunächst wurde die Trennung des flüssigen von dem festen Teile vorgenommen, eine Arbeit, welche sich sehr zeitraubend gestaltete. Ein Abnutschen des festen Teiles war unmöglich, da die Flüssigkeit anfangs trübe durchlief, nach kurzer Zeit aber die Filterporen bis zur Undurchlässigkeit verstopfte. War aber einmal der Niederschlag aufgeschüttelt worden, so setzte er sich erst nach tagelangem Stehen wieder vollständig zu Boden. Durch abwechselndes Filtrieren und Absitzenlassen des trüben Filtrates gelang es schließlich, die Flüssigkeit völlig klar und den festen Teil nach mehrmaligem Auswaschen mit destilliertem Wasser frei von den gelösten Substanzen zu erhalten.

Zunächst wurde der in Wasser lösliche Teil des Reaktionsproduktes auf dem Wasserbade fraktioniert eingedampft und von der jeweils ausgeschiedenen Kristallmasse abfiltriert. Die einzelnen Kristallisationen unterschieden sich der Farbe nach und zwar in der Weise, daß das zuerst erhaltene rosa, das zuletzt gewonnene dunkelviolett erschien, die dazwischen liegenden stufenweise von rosa zu dunkelviolett führten. Das mikroskopische Bild dagegen war bei allen gleich und einheitlich: es zeigte zuerst kleine Würfel, welche beim Wachsen in vierstrahlige Sterne übergingen. Bei langsamer Kristallisation konnten sogar zentimeterlange Kristallindividuen erhalten werden. Auf Grund dieser beiden Erscheinungen, der Verschiedenheit der Farbe bei gleichgeartetem Kristallbilde, durfte man annehmen, daß der sternförmig kristallisierende Stoff in der Hauptsache vorhanden und durch ver-

schiedene Mengen einer dunkler gefärbten Substanz verunreinigt war. Es wurden deshalb die erhaltenen Produkte einer fraktionierten Kristallisation unterworfen, indem man auf der einen Seite die immer heller werdenden und schließlich rein weißen Kristalle, auf der andern Seite die immer dunkler sich färbenden und schließlich tiefblauen Mutterlaugen vereinigte und ansammelte. Aus den letzteren kristallisierte bei starker Einengung ein sehr hygroskopischer, rubinrot gefärbter Stoff von prismatischen Formen aus. Die durchgeführte qualitative und quantitative Analyse der weißen und der rubinroten Substanz ergab, daß die erstere Ammoniumchlorid, die letztere Kobaltochlorid war.

Wir schritten nun zur Untersuchung des in Wasser unlöslichen Teiles der Kondensation. Dieser hatte eine pfirsichblütrote Farbe; unter dem Mikroskop zeigte er sich amorph; daß er, in Wasser suspendiert, nur nach tagelangem Stehen sich zu Boden setzte und nur äußerst schwer sich abfiltrieren ließ, ist schon erwähnt. Alle Versuche, ihn mit indifferenten anorganischen oder organischen Lösungsmitteln, wie Wasser, Schwefelkohlenstoff, Chlorkohlenstoff, Chloroform, verschiedenen Alkoholarten, Äther, Aceton, in Lösung zu bringen, führten zu keinem Ergebnis. Von starker Alkalilauge wurde er auch beim Erhitzen nur langsam angegriffen, indem die Farbe von Rot über Blau in Braun umschlug. In Mineralsäuren löste er sich leicht; doch war aus diesen Lösungen nur das Kobaltosalz der betreffenden Säure zu erhalten. Ferner löste er sich im Überschuß einer heißen wässrigen Lösung von Hydroxylammoniumchlorid. Über diese letztgenannte Erscheinung wird später noch ausführlich berichtet. Die qualitative Analyse ergab nur die Anwesenheit von Kobalt und Chlor; die quantitative Analyse lieferte folgende Zahlen:

0,3162 g Sbst.: 0,1797 g Co [1]). — 0,3847 g Sbst.: 0,2172 g Co.
Gef. Co: 56,83, 56,72; Mittel: 56,78 %.

---

1) Elektrolytisch bestimmt.

0,2650 g Sbst.: 0,1829 g AgCl. — 0,1688 g Sbst.: 0,1160 g AgCl.

Gef. Cl: 17,08, 17,00; Mittel: 17,04 %.

Die zur Analyse verwendete Substanz war im Vakuumexsikkator über Chlorcalcium bis zu konstantem Gewicht getrocknet worden. Im Heißluftbade 4 Stunden lang bis zu 150° erhitzt, zeigte sie keine weitere Gewichtsabnahme. Im Schwefelsäurebad auf 290° erhitzt, zeigte sie keine Farbenveränderung. Die Anwesenheit von Kristallwasser war also ausgeschlossen. Die quantitative Untersuchung auf Wasserstoff nach Liebigs Verfahren lieferte folgendes Resultat:

0,2243 g Sbst.: 0,0349 g H_2O. — 0,2134 g Sbst.: 0,0315 g H_2O.

Gef. H: 1,73, 1,64; Mittel: 1,69 %.

Diese Zahlen führen zu der Formel: $CoCl_2 \cdot 3CoO \cdot 3^1/_2 H_2O$.

Gef.	Co: 56,78 %	Ber.:	Co 56,46 %.
	Cl: 17,04 „		Cl 16,99 „
	H: 1,69 „		H 1,67 „
			O 24,88 „

Die erhaltene Substanz stellt sich somit als ein basisches Salz dar und zeigt auch, wie oben angegeben, die Eigenschaften eines solchen, insofern es amorph erhalten wird und, in Wasser suspendiert, sich ähnlich wie ein Kolloid verhält. Eigentümlich ist seine Neigung, an der Luft sehr heftig geringe Mengen von Wasser anzuziehen, ohne jedoch in Wasser löslich zu sein.

Es ist identisch mit einem von Habermann[1]) angegebenen basischen Kobaltchlorid, welcher es, wie folgt, erhalten hat und beschreibt.

„Wenn man in eine siedende Lösung von neutralem Kobaltchlorid verdünnte Ammoniaklösung eintröpfelt, so erzeugt jeder Tropfen einen blauen Niederschlag, der sich indessen rasch verteilt und eine schöne pfirsichblütrote Farbe

1) Monatsh. 5 (1885), 432.

annimmt. Es gelingt auf diese Weise, das Kobalt fast quantitativ abzuscheiden. Der Niederschlag ist flockig, setzt sich indessen in der Hauptmenge gut ab, während ein kleiner Teil in der Flüssigkeit beharrlich suspendiert bleibt. Nach dem Waschen, Filtrieren, Pressen und Trocknen erscheint der Körper immer noch schön pfirsichblütrot, ist bröcklich und leicht zerreiblich. Die Verbindung scheint ziemlich hygroskopisch zu sein, ist aber in Wasser von gewöhnlicher Temperatur und in solchem von Kochhitze so wenig löslich, daß die filtrierten Lösungen durch Schwefelammonium nur schwach gebräunt werden.

Die bei der Analyse erhaltenen Zahlen führen zu der Formel: $CoCl_2$, $3CoO$, $3^1/_2 H_2O$.

Die Übereinstimmung zwischen den gefundenen und den aus der Formel berechneten Werten ist zwar, namentlich beim Kobalt, keine ganz befriedigende, doch dürfte der Fehler weniger in der Substanz als vielmehr in der angewendeten analytischen Methode zu suchen sein.

0,3243 g Sbst.: 0,1860 g Co. — 0,4212 g Sbst.: 0,2805 g AgCl.

$CoCl_2 \cdot 3CoO$, $3^1/_2 H_2O$. Ber. Co: 56,36 %. Cl: 17,00 %.
Gef. Co: 57,35 %. Cl: 16,47 %."

III. Über die Einwirkung von Kobalt auf die wässrige Lösung von Hydroxylammoniumchlorid bei Siedetemperatur des Wassers.

Die Menge der bei diesem Versuche angewendeten Substanzen war die gleiche wie bei II. Die wässrige Lösung des Hydroxylammoniumchlorids wurde auf dem Wasserbade erhitzt. Beim Eintragen einer geringen Menge des gepulverten Metalls schäumte die Flüssigkeit unter lebhafter Gasentwicklung auf; nachdem die Heftigkeit der Reaktion nachgelassen hatte, wurde mit dem Eintragen des Kobalts in Portionen von ungefähr 0,3 g in der gleichen Weise fortgefahren. Die

Flüssigkeit hatte sofort bei Beginn der Reaktion sich hellrot gefärbt, wurde bei weiterer Zugabe des Metalls schnell dunkelrot und schließlich ganz undurchsichtig unter Ausscheidung braunroter amorpher Flocken, wobei sich die Oberfläche mit einer metallglänzenden braunen Haut überzog. Nach vollendetem Eintragen des Kobalts wurden die Substanzen auf dem Wasserbade weiter erhitzt, das verdampfte Lösungswasser jeweils ergänzt. Die anfangs entwickelten Gasmengen hatten, mit Lakmuspapier geprüft, weder saure noch basische Reaktion gegeben; während des Eindampfens hörte die Gasentwicklung in der Hauptsache auf; gegen Ende der Reaktion trat der Geruch von Ammoniak auf und der entweichende Wasserdampf färbte rotes Lakmuspapier blau. Unterdessen hatte die Ausscheidung einer hellrosa gefärbten Masse begonnen und nach ungefähr 12stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade war alles metallische Kobalt und auch die zeitweilig aufgetretene braune flockige Substanz verschwunden; den Boden des Gefäßes bedeckte eine rosa gefärbte Substanz; die überstehende Lösung war wieder klar und von der dunkelroten Farbe konzentrierter Kobaltosalzlösungen.

Die Verarbeitung und Untersuchung des Reaktionsprodukts wurde in der gleichen Weise durchgeführt, wie bei Versuch I, und ergab das gleiche Resultat: Kobaltochlorid und Ammoniumchlorid gelöst; als festen, in Wasser unlöslichen Teil das oben beschriebene basische Chlorid.

IV. Über die Einwirkung von Kobalt auf Hydroxylammoniumchlorid in Lösung von gewöhnlichem Alkohol bei Zimmertemperatur.

Die Mengenverhältnisse der zur Reaktion verwendeten Substanzen waren auch hier wie bei den früheren Versuchen die gleichen. Das Chlorid wurde in 96%igem Alkohol gelöst und das Kobalt, da der Beginn einer Reaktion durch Färbung der Lösungsflüssigkeit oder durch Gasentwick-

lung bei Zugabe einer kleinen Portion des Metalls sich nicht anzeigte, auf einmal eingetragen. Nach einiger Zeit bildeten sich an dem zu Boden gesunkenen Kobalt kleine Gasblasen in geringer Anzahl und der Alkohol färbte sich blau. Die Stärke der Färbung nahm allmählich zu und war nach dem Verlauf von ungefähr 6 Monaten, während dessen die Substanzen täglich von neuem durcheinander geschüttelt wurden, dunkelblau; das metallische Kobalt war zum größten Teil verwandelt, am Boden des Gefäßes hatte sich eine fleischfarbene Masse abgesetzt.

Auch bei dieser Kondensation ergab die Untersuchung das gleiche Resultat wie bei dem II. und III. Versuch: Der Alkohol enthielt Kobaltochlorid und Ammoniumchlorid gelöst; der unlösliche Teil bestand aus dem Kobaltoxychlorid von der Formel $CoCl_2 \cdot 3\,CoO \cdot 3^1/_2 H_2O$.

V. Über die Einwirkung von Kobalt auf Hydroxylammoniumchlorid in Lösung von absolutem Äthylalkohol bei Zimmertemperatur.

Dieser Versuch unterschied sich in seiner Anordnung von dem eben beschriebenen nur darin, daß als Lösungsmittel für das Chlorid an Stelle des gewöhnlichen absoluter Alkohol verwendet wurde. Auch hier war der Verlauf der Reaktion in der Hauptsache der gleiche, nur war die Reaktionsgeschwindigkeit noch geringer, eine Gasentwicklung wurde kaum beobachtet. Als nach über 8monatlichem Stehen an die Verarbeitung der Kondensation gegangen wurde, war ein bedeutender Teil des metallischen Kobalts noch unangegriffen und in der Lösung war noch unverändertes Hydroxylammoniumchlorid vorhanden.

Der flüssige Teil, von dunkelblauer Farbe, enthielt neben unverändertem Hydroxylammoniumsalz Kobaltochlorid und Ammoniumchlorid, der feste Teil neben unangegriffenem metallischem Kobalt zarte kurznadelige Kristalle von einer ins Graue spielenden Fleischfarbe. Sie wurden durch Schlemmen von dem beigemengten metallischen Kobalt getrennt, durch

wiederholtes Auskochen mit absolutem Alkohol am Rückflußkühler von etwa noch vorhandenen geringen Mengen des Hydroxylammoniumchlorids, des Kobaltochlorids und Ammoniumchlorids gereinigt und im Vakuumexsikkator über Calciumchlorid getrocknet.

Die qualitative Analyse ergab die Anwesenheit von Kobalt, Chlor und Hydroxylamin; die quantitative Analyse lieferte folgende Zahlen:

0,3084 g Sbst.: 0,0921 g Co. — 0,4556 g Sbst.: 0,1356 g Co.
Gef. Co: 29,86, 29,77; Mittel: 29,82 %.

0,3144 g Sbst.: 0,4594 g AgCl. — 0,2943 g Sbst.: 0,4288 g AgCl.
Gef. Cl: 36,23, 35,17; Mittel: 36,22 %.

0,2035 g Sbst.: 14,21 % N. — 0,2121 g Sbst.: 14,32 % N, Mittel: 14,27 %.

0,2850 g Sbst.: 0,0791 g H_2O. — 0,2760 g Sbst.: 0,0791 g H_2O.
Gef. H: 3,09, 3,15; Mittel: 3,12 %.

Aus den gefundenen Werten berechnet sich eine Verbindung von der Formel $CoCl_2 \cdot 2NH_2OH$.

Gef.	Co:	29,82 %	Ber.: 30,10 %
	Cl:	36,22 „	36,22 „
	N:	14,27 „	14,29 „
	H:	3,12 „	3,06 „
	O:		16,33 „

Diese Kobaltochlorid-hydroxylaminverbindung ist in kaltem Wasser zunächst unlöslich, nach kurzem Stehen darin zersetzt sie sich unter Abscheidung brauner amorpher Flocken; in heißem Wasser löst sie sich, scheidet aber beim Abkühlen, oder bei Zugabe von Alkohol das gleiche Zersetzungsprodukt ab wie in der Kälte; in Mineralsäuren geht sie leicht in Lösung unter Spaltung in die betreffenden Hydroxylammonium- und

Kobaltosalze. Alkalilaugen spalten Ammoniak daraus ab unter Bildung von Kobalthydroxyd; in Ammoniak löst sie sich langsam mit braunroter Farbe. Alle Versuche, mit den verschiedensten indifferenten organischen Lösungsmitteln die Verbindung in Lösung zu bringen und daraus kristallisiert wieder zu erhalten, schlugen fehl: wenn Lösung eintrat, so bedeutete dies auch Zersetzung. Die Verbindung war, im geschlossenen Gefäß aufbewahrt, zwei bis drei Monate beständig; dann zeigten sich deutliche Spuren einer von selbst eintretenden Zersetzung durch Farbenveränderung und Geruch nach salpetriger Säure an.

Die gefundene Verbindung ist zuerst von Woldemar Feldt[1]) dargestellt und beschrieben. Er gibt an:

„Bringt man zu einer auf dem Wasserbade erhitzten weingeistigen Lösung von 1 Molekül Kobaltchlorür, die sich in einem mit Wasserstoff gefüllten Kolben befindet, 4 Moleküle Hydroxylaminchlorhydrat und setzt unter stetigem Hindurchleiten von Wasserstoff einige Kubikzentimeter alkoholisches Hydroxylamin hinzu, so fällt nach einiger Zeit der Körper obiger Zusammensetzung aus. Durch erneuten Zusatz von Hydroxylamin bilden sich neue Mengen und schließlich gelingt es, das ganze Kobalt in diese Verbindung überzuführen. Bei Zutritt von Luft bildet sich ein braunes, nicht wieder zu entfernendes Nebenprodukt. — Nach dem Auswaschen mit Alkohol und Äther stellt der Körper rosa Kristallnadeln dar, die sich in verschlossenem Gefäß monatelang unzersetzt halten; an der Luft, besonders im direkten Sonnenlicht, färbt sich die Verbindung dunkel unter Auftreten von salpetriger Säure, beim Erhitzen verpufft die Substanz unter Bildung von Chlorammonium- und Ammoniakdämpfen.

Salze von drei verschiedenen Darstellungen ergaben:

	Gefunden:			Berechnet:
NH_3O	33,52	33,35	33,62	33,76 %
Co	29,51	28,96	29,76	30,02 „
Cl	35,67	36,23	35,93	36,22 „ .“

1) Ber. **27** (1894), 401.

VI. Über die Einwirkung von Kobalt auf Hydroxylammoniumchlorid in absolutem Äthylalkohol bei Siedetemperatur des Lösungsmittels.

Das Hydroxylammoniumchlorid wurde in absolutem Alkohol gelöst, das gepulverte Metall dazugegeben und das Gemisch auf dem Wasserbade 3 Wochen täglich 6 bis 7 Stunden im Sieden erhalten. Danach war das metallische Kobalt zum größeren Teil verwandelt, unverändertes Hydroxylammoniumchlorid nicht mehr vorhanden; der Alkohol hatte eine tiefdunkelblaue Farbe angenommen; daneben war eine kristallinische fleischfarbene Substanz entstanden.

Die Untersuchung des Reaktionsprodukts ergab die Anwesenheit von Kobaltochlorid und Ammoniumchlorid im Alkohol gelöst; der feste Teil war, neben unverändertem Kobalt, die auch nach der IV. Versuchsanordnung erhaltene Kobaltochloridhydroxylaminverbindung von der Zusammensetzung: $CoCl_2 \cdot 2NH_2OH$.

Fassen wir das Resultat dieser fünf verschiedenen Versuchsanordnungen zusammen, so ergibt sich das Folgende:

Kobalt in feiner Verteilung und Hydroxylammoniumchlorid, in Wasser oder wasserhaltigem Äthylalkohol gelöst, setzen sich um in Kobaltochlorid, Ammoniumchlorid, Kobaltoxychlorid von der Formel: $CoCl_2 \cdot 3CoO \cdot 3^1/_2H_2O$; in absolutem Alkohol geben sie Kobaltochlorid, Ammoniumchlorid, Hydroxylaminkobaltochlorid, wobei die Erhöhung der Temperatur wesentlich beschleunigend auf die Reaktionsgeschwindigkeit einwirkt. Da nach den erhaltenen Resultaten und den während der Arbeit gemachten Erfahrungen es unwahrscheinlich erschien, daß geringfügige Änderungen in den Versuchsbedingungen, wie die Wahl anderer Lösungsmittel oder geänderte Mengenverhältnisse der Reagentien, zu neuen Resultaten führen würden, so wurden die Versuche in dieser Richtung eingestellt. Da es aber im Zweck der unternommenen Arbeit lag, die Reaktion in den Einzelheiten ihres Verlaufs genau zu ergründen, so schienen Ergänzungen der vorliegenden Resultate in zweierlei

Hinsicht notwendig, einmal die qualitative und, soweit als möglich, quantitative Untersuchung des bei den geschilderten Versuchen entwickelten Gases, zum andern das Studium der Einwirkung des Hydroxylammoniumchlorids auf das erhaltene Kobaltoxychlorid.

VII. Untersuchung des bei den Versuchen II, III und IV entwickelten Gases.

Da die nach Anordnung II, IV und V entwickelten Gasmengen sehr gering waren, bei Anordnung VI aber das Sieden des Alkohols die Beobachtung erschwerte, wurden die Versuchsbedingungen, soweit als möglich, denen von III angenähert.

In Ansehung der verwendeten Stoffe durften folgende Gasarten erwartet werden und hatte sich die Prüfung auf sie zu erstrecken: Wasserstoff, durch Kobalt aus der Salzsäure des Hydroxylammoniumsalzes entwickelt; Stickoxydul, Ammoniak, welch letzteres schon bei Versuch III beobachtet worden war, und, wenn auch sehr unwahrscheinlich, Stickstoff, alle drei aus dem Hydroxylamin herrührend. Stickoxyd und Stickstoffperoxyd, welche häufig als Zersetzungsprodukte des Hydroxylamins auftreten, blieben bei der Prüfung außer Betracht, da sie bei der Reihe der angestellten Versuche nicht aufgetreten waren.

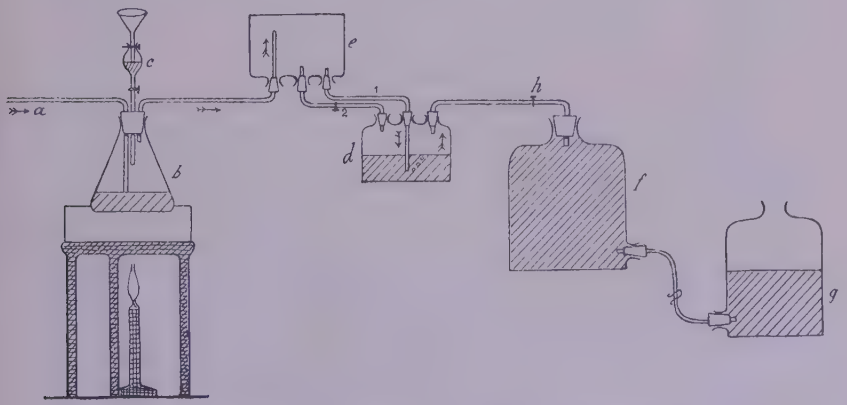
In der Literatur war diesbezüglich nur das eine zu finden, was Crismer über seinen Versuch mit Zink sagt (siehe S. 5), daß er nämlich ein Gas erhielt, welches mit Sauerstoff nicht explodiert. Bei den Sieberschen Versuchen war in einigen Fällen (siehe S. 8 f.) Ammoniak beobachtet worden; im übrigen hatte man das Gas hauptsächlich für Wasserstoff gehalten.

Zur Entwicklung und zum Auffangen des Gases diente eine Apparatur, wie sie auf der beistehenden Zeichnung schematisch wieder gegeben ist.

Durch die Zuleitung a konnte die Apparatur mit einem indifferenten Gase gefüllt werden; der Kolben b diente zur Aufnahme des in Wasser suspendierten Kobalts, der Tropf-

trichter c als Einflußweg für die Hydroxylaminlösung; das Gefäß d enthielt eine n-Schwefelsäure mit Indikator, welche von dem entweichenden Gase passiert werden mußte; wurde die Flüssigkeit infolge veränderter Druckverhältnisse innerhalb der Apparatur durch Rohr 1 in das Gefäß e zurückgesaugt, so konnte sie durch Öffnen des Quetschhahnes an Rohr 2 aus e wieder in d zurückgelassen werden; von d aus trat das Gas in das mit Sperrflüssigkeit gefüllte Gefäß f, indem es die Sperrflüssigkeit nach g drängte.

Zur Untersuchung des Gases fand der Drehschmidtsche Gasbestimmungsapparat Verwendung.



Der erste Versuch wurde in der Weise angestellt, daß das in b befindliche, in ausgekochtem Wasser suspendierte Kobalt auf dem Wasserbade erhitzt, die Apparatur durch a mit Kohlendioxyd gefüllt, bei h mit f verbunden, mittels c das in ausgekochtem Wasser gelöste Hydroxylammoniumchlorid in b eingeführt, das entwickelte Gas durch die Schwefelsäure in d von eventuell mitgeführtem Ammoniak gereinigt und in f über ausgekochtem Wasser aufgefangen wurde.

Das Gas zeigte große Löslichkeit im Wasser; in einer Hempelbürette von dem beigemengten Kohlendioxyd befreit, konnte es nicht auf konstantes Volumen gebracht werden; vielmehr zeigte es nach längerem Schütteln immer wieder eine

Abnahme von ungefähr 0,2 ccm, ein Zeichen, daß immer wieder geringe Mengen des Gases gelöst wurden, auch wenn das Kohlendioxyd schon lange herausgenommen war. Schon diese Eigenschaften, große Löslichkeit in Wasser und in geringem Maße in konz. Kalilauge, konnten von den möglichen vorhandenen Gasen nur dem Stickoxydul zukommen, da Ammoniak nicht vorhanden war, wie der Indikator in d anzeigte. Ein gemessenes Volumen des von Kohlendioxyd gereinigten Gases wurde nun wiederholt durch die glühende Drehschmidtsche Kapillare geleitet, ohne daß eine Volumenänderung eintrat, ein Beweis, daß Wasserstoff und Stickoxydul zusammen nicht vorhanden waren, da dann eine Volumenverminderung hätte eintreten müssen nach der Gleichung:

$$N_2O + H_2 = N_2 + H_2O.$$

Nun wurde dasselbe Gasvolumen mit Luft und zwar bei verschiedenen Proben mit verschiedenen Mengen gemischt und abermals durch die Drehschmidtsche Kapillare geleitet. Auch diesmal trat keine Volumenverminderung ein, also war kein Wasserstoff vorhanden. Dies Ergebnis wird bestätigt durch die Angabe Crismers, dessen Gas „mit Sauerstoff nicht explodiert".

Ferner gab die vom Gas passierte Schwefelsäure keine Reaktion auf Ammoniak.

Die weitere Prüfung war also auf Stickoxydul und Stickstoff beschränkt. Da der Nachweis des ersteren neben Kohlendioxyd mit den mir zur Verfügung gestellten Hilfsmitteln quantitativ nicht genau durchzuführen war, wurde der Versuch in veränderter Form wiederholt: Als indifferentes Gas benutzte man Wasserstoff, als Sperrflüssigkeit Wasser, welches mit Stickoxydul, aus Natriumnitrit und Hydroxylammoniumchlorid dargestellt, gesättigt war.

Diesmal zeigte das Gas, durch die Kapillare geleitet, eine bedeutende Volumenverminderung. Es wurde nun ein gemessener Überschuß von Wasserstoff hinzugegeben und abermals verbrannt. Wieder fand eine Kontraktion statt. Diese

Kontraktion, abgezogen von dem zugegebenen Wasserstoffvolumen, gab das noch vorhandene Wasserstoffvolumen an. Zog man dieses von dem noch übrigen Gesamtvolumen ab, so entsprach das restierende Volumen genau der stattgefundenen Gesamtkontraktion, ergab also den Beweis für Stickoxydul nach obiger Gleichung und die Abwesenheit von Stickstoff.

Also war alles aus der Kondensation entwickelte Gas Stickoxydul.

VIII. Über die Einwirkung von Hydroxylammoniumchlorid auf Kobaltoxychlorid.

Eine abgewogene Menge des Oxychlorids wurde in Wasser suspendiert, zum Sieden erhitzt und dazu so viel Hydroxylammoniumchlorid gegeben, als zur Lösung des Oxychlorids nötig war. Die tief himbeerrote Flüssigkeit wurde heiß filtriert und solange eingedampft, bis an der Oberfläche eine Kristallabscheidung begann. Beim Erkalten schied sich eine reichliche Menge kurzer nadeliger Kristalle von zarter Fleischfarbe ab. Die Untersuchung ergab, daß es die auch bei Versuch V und VI erhaltene Verbindung der Formel: $CoCl_2 \cdot 2NH_2OH$ war. Sie wurde mit absolutem Alkohol zur Entfernung von etwa beigemengtem Kobalto- und Hydroxylammoniumchlorid ausgekocht und so völlig rein erhalten. Bei weiterem Eindampfen schied die Mutterlauge Hydroxylammoniumchlorid und schließlich Kristalle von Kobaltochlorid aus.

Bei mehreren angestellten Versuchen wurden folgende Beobachtungen gemacht. Um ein Verbindungsgewicht des Oxychlorids zu lösen, waren gerade acht Verbindungsgewichte des Hydroxylammoniumchlorids nötig; doch war die Ausbeute an Hydroxylaminkobaltochlorid nur dann gut, wenn man einen bedeutenden Überschuß des Hydroxylammoniumchlorids anwendete. Auch beeinträchtigte es die Ausbeute, wenn nach Lösung des Oxychlorids die Kondensation nicht sofort weiter verarbeitet wurde, sondern erkaltete und längere Zeit stehen blieb. Ferner fand man, daß beim Eindampfen der Konden-

sation zuerst fast quantitativ die Kobalthydroxylaminverbindung ausfiel und dann erst der Überschuß des Hydroxylammoniumchlorids, eine Erscheinung, die insofern sehr wichtig ist, als Umkristallisieren der Kobalthydroxylaminverbindung unmöglich ist. Von einer kalten Lösung des Hydroxylammoniumchlorids wird das Oxychlorid nur wenig angegriffen.

Von praktischer Bedeutung war das Ergebnis dieses Versuches insofern, als damit ein Weg gefunden war, beliebige Mengen der Kobalthydroxylaminverbindung schnell und leicht darzustellen, was weder nach der Arbeitsweise von Feldt noch auf dem in Versuch IV und V eingeschlagenen Wege zu erreichen war. Zugleich schien damit die Möglichkeit gegeben, auf wenig umständliche Weise zu weiteren Kobalthydroxylaminverbindungen und überhaupt zu neuen Metallhydroxylaminverbindungen zu kommen. Zwar lag dies nicht mehr im Rahmen der eigentlichen Aufgabe; doch schien es im Interesse der weiteren Erforschung der Metallhydroxylaminverbindungen überhaupt wünschenswert, auf dem neu gefundenen Weg den ersten Schritt vorwärts zu machen. Deswegen wurden noch folgende zwei Versuche angeschlossen.

VIII. Über die Einwirkung von Hydroxylammoniumsulfat auf Kobaltoxychlorid.

Eine gewogene Menge von Kobaltoxychlorid wurde in kochendem Wasser suspendiert und soviel Hydroxylammoniumsulfat zugegeben, bis das Oxychlorid vollständig gelöst war. Noch während die Lösung durch ein heißes Faltenfilter filtriert wurde, begann die Abscheidung einer Verbindung, bestehend aus kurzen dicken Kristallnadeln von rosenroter Farbe.

0,2038 g Sbst.: 0,0544 g Co.
Gef. Co: 26,69; ber.: 26,34 %.
0,1980 g Sbst.: 0,2078 g $BaSO_4$.
Gef SO_4: 43,23; ber.: 42,86 %.
0,2274 g Sbst.: 6,36 % N; ber.: 6,25 %.
0,2007 g Sbst.: 0,0535 g H_2O.
Gef. H: 2,96; ber.: 3,13 %.

Die Verbindung hatte somit die Zusammensetzung:

$$CoSO_4 \cdot NH_2OH \cdot 2H_2O.$$

Die erhaltene Verbindung ist in Äther und Alkohol nicht, in kaltem Wasser wenig löslich; durch Alkohol wird aus dieser Lösung nur Kobaltosulfat gefällt; in heißem Wasser löst sie sich leicht; beim Eindampfen scheidet die Lösung braune amorphe Flocken aus. Im allgemeinen zeigt sie sich beständiger als das entsprechende Chlorid. Bei längerem Aufbewahren tritt Zersetzung ein unter Entwicklung von salpetriger Säure. Die Ausbeute war fast quantitativ. In der Mutterlauge konnte noch Kobaltochlorid, Hydroxylammoniumchlorid und -sulfat, jedoch kein Kobaltosulfat nachgewiesen werden.

Auch diese Verbindung ist von W. Feldt[1]) zuerst dargestellt worden. Der Bericht darüber lautet, wie folgt:

„$CoSO_4 \cdot NH_3O \cdot 2H_2O$ etc. Die Bildung dieser Verbindung erfolgt in ähnlicher Weise wie die der eben beschriebenen (des Chlorids), nur ist man wegen der Unlöslichkeit der Sulfate beider Komponenten in Alkohol zum Arbeiten in wässriger Lösung genötigt. Der erhaltene Körper gleicht äußerlich dem aus dem Chlorid dargestellten; er ist in kaltem Wasser unlöslich, heißes Wasser löst ihn, jedoch bald tritt in der Lösung Oxydation und Ausscheidung eines braunen Zersetzungsproduktes ein. Im Allgemeinen ist das Salz beständiger als das Chlorid und läßt sich ohne Veränderung längere Zeit an der Luft aufbewahren.

Zwei verschiedene Darstellungen lieferten die Zahlen

	Gefunden:		Berechnet:
Co	25,86	26,40	26,25 %
SO_4	43,27	43,61	42,93 %
NH_3O	13,93	15,21	14,76 %
H_2O	28,36	28,40	28,15 %

(direkt durch Verbrennen mit CuO, incl. H_2O aus dem NH_3O).“

1) Ber. **27** (1894), 401.

Es wurde auch noch ein korrespondierender Versuch mit Hydroxylammoniumoxalat angestellt; doch zeigte dieses eine sehr viel geringere Lösungsfähigkeit für das Oxychlorid als das Chlorid und Sulfat, und das erhaltene Produkt war von überschüssigem Hydroxylammoniumoxalat wegen der praktischen Unlöslichkeit des letzteren in Alkohol nicht zu reinigen, so daß der Versuch wieder aufgegeben werden mußte. Ähnliche Verhältnisse waren von einem Versuch mit Hydroxylammoniumphosphat zu erwarten, welches gleichfalls in Alkohol unlöslich ist, weswegen auch hiervon Abstand genommen wurde.

IX. Über die Einwirkung von Hydroxylammoniumoxalat auf Kupferoxychlorid.

Durch diesen Versuch sollte geprüft werden, ob der von uns gefundene Weg zur Darstellung von Kobalthydroxylaminverbindungen auch bei andern Metallen sich gangbar erweisen würde. Bei der Wahl dieses Metalles waren folgende Gesichtspunkte maßgebend. Es mußte ähnliche basische Salze bilden wie das Kobalt. Es sollte sich den bisherigen Methoden zur Darstellung von Metallhydroxylaminverbindungen gegenüber als unzugänglich erwiesen haben. Beides war bei dem Kupfer der Fall. Es bildet ein basisches Chlorid von der Formel $CuCl_2 \cdot 3CuO \cdot 3^1/_2 H_2O$[1]). Es ist bisher keine Kupferhydroxylaminverbindung bekannt. Feldt[1]) hatte versucht, solche aus seinen Komponenten, aus Cuprichlorid und Hydroxylamin, in alkoholischer Lösung herzustellen, war jedoch zu keinem Resultat gekommen. Über die Versuche von Sieber und Spiegel ist in der Einleitung zu dieser Arbeit (siehe S. 8 und 9) berichtet.

Das für den Versuch nötige Kupferoxychlorid wurde nach der von Habermann[2]) angegebenen Weise durch Einwirkung einer verdünnten Ammoniaklösung auf die heiße wässrige

1) Ber. 27 (1894). 401.
2) Monatsh. 5 (1884), 432.

Lösung von Cuprichlorid dargestellt. Es wird als ein grünes amorphes, in Wasser unlösliches Pulver erhalten.

Zunächst wurden einige Vorversuche mit Hydroxylammoniumchlorid und -sulfat gemacht. Sie lösten zwar das Oxychlorid mit grüner Farbe, doch trat bei dem Chlorid sofort, bei dem Sulfat nach kurzer Zeit, auch bei sorgfältiger Kühlung mit Eis, Gasentwicklung und Entfärbung der Lösung ein. Dies war jedoch nicht der Fall bei dem Oxalat, welches sich also zu einem Versuch im Großen zu eignen schien.

Eine bestimmte Menge des Oxalats wurde in der gerade dazu nötigen Menge Wassers gelöst und darein unter beständiger sorgfältiger Kühlung mit Eis das Kupferoxychlorid in kleinen Portionen eingetragen und jeweils solange geschüttelt, bis das Oxychlorid gelöst war. Nachdem kein Oxychlorid mehr in Lösung ging, wurde die Flüssigkeit filtriert und vorsichtig Alkohol dazu gegeben. Beim Stehen schied sie zuerst eine grünlichweiße Substanz aus, die keine ausgeprägte Kristallform zeigte, dann aber makroskopische dunkelblau gefärbte Kristalle von anscheinend rhomboedrischen Formen. Sie wurden durch Schlemmen gereinigt und mit ganz wenig Alkohol und Äther gewaschen.

0,1361 g Sbst.: 0,0271 g Cu[1]).
Gef. Cu: 20,82 %.

0,1178 g Sbst.: 0,0518 g CO_2.
Gef. CO_2: 43,97 %.

0,1108 g Sbst.: 0,33 % N.

0,1178 g Sbst.: 0,0398 g H_2O. — 0,1108 g Sbst.: 0,0346 g H_2O.
Gef. 3,76, 3,47; Mittel 3,62 %.

Aus diesen Werten berechnet sich eine Substanz von der Zusammensetzung:

$2\,Cu(CO_2)_2 \cdot 4\,NH_2OH \cdot C_2O_4H_2 \cdot 4\,H_2O$.

1) Elektrolytisch bestimmt.

Die Verbindung war in hohem Grade zersetzlich; schon Äthylalkohol, mehr noch Methylalkohol bewirkten bei leichtem Erwärmen Zerfall in eine undurchsichtige grünlichweiße Substanz. Trocken aufgehoben war sie beständig, doch zeigten nach einmonatlichem Stehen weißliche, undurchsichtige Flecken den beginnenden Zerfall an.

Theoretischer Teil

Ich will jetzt versuchen, die mitgeteilten Erscheinungen und Ergebnisse auf Grund theoretischer Betrachtungen zu deuten.

Der ganzen Arbeit zugrunde liegt die Eigentümlichkeit der Hydroxylammoniumsalze, auf Metalle lösend zu wirken. Diese Reaktion ist, wie wir gesehen haben, abhängig:

1. von der Art des Metalls:

Bei Zink, Kupfer u. s. w. ist sie sehr stark; bei Silber, Quecksilber tritt sie überhaupt nicht ein;

2. von der Form des Metalls:

Crismer (s. S 5) verwendet Zink in Stangenform und bekommt, auch beim Erhitzen, nur eine sehr schwache Gasentwicklung; Sieber (s. S. 8 f.) verwendet das Metall fein verteilt und bekommt eine Reaktion von explosionsartiger Heftigkeit;

3. von der Art der Säure, an welche die Base gebunden ist:

Hydroxylammoniumchlorid und -sulfat wirken heftig im Vergleich zum Hydroxylammoniumphosphat;

4. von der Temperatur:

Hitze wirkt beschleunigend;

5. von der Anwesenheit von Wasser:

Absoluter Alkohol hemmt oder verhindert die Reaktion. Geringe Mengen von Wasser waren bei der Versuchsanordnung nicht zu vermeiden.

Ähnliches zeigt sich beim Ammoniak. Mit Eisen, Zink, am besten mit Eisen-Zink[1]), entwickeln in Wasser gelöste

1) Bull. soc. chim. [4] **4** (1865), 429; Ann. **139** (1866), 372; J. B. 1865, 124.

Ammoniumsalze bei gewöhnlicher Temperatur oder schneller bei 40° Wasserstoff.

Der Eintritt der Reaktion ist bei beiden Salzarten auf hydrolytische Spaltung zurückzuführen. Ammoniumchlorid und Hydroxylammoniumchlorid geben in wässriger Lösung schwachsaure Reaktion, die beim Kochen noch verstärkt wird, indem Ammoniak entweicht.

Ist also Wasser vorhanden, so haben wir immer auch freie Säure, und diese wirkt auf das Metall in bekannter Weise. Verwendet man absoluten Alkohol als Lösungsmittel, so sind nur Spuren von Wasser vorhanden und die Reaktionsgeschwindigkeit ist dementsprechend verzögert. Ferner zeigen die Salze in ihrer metalllösenden Wirkung das charakteristische Verhalten der darin gebundenen Säure, wie das Beispiel des Chlorids beweist, welches sehr heftig auf Zink, Eisen und Kupfer u. s. w., weniger lebhaft auf Nickel und Kobalt, gar nicht auf Silber und Quecksilber einwirkt.

Zwar hat auch der Wasserstoff der Hydroxylgruppe des Hydroxylamins insofern sauern Charakter, als er sich durch Metall ersetzen läßt: Es gibt die Verbindungen $NaONH_2$ [1]) und $Ca(OH)ONH_2$ [2]), welche jedoch gegen Wasser unbeständig sind; wird das Hydroxylamin durch Vereinigung mit Säuren zur Hydroxylammoniumgruppe z. B. durch Vereinigung mit der Uransäure, so läßt sich der Wasserstoff des Hydroxyls unter Umständen durch Kalium, Ammonium ersetzen unter Bildung wasserbeständiger Salze [3]); doch ist diese saure Eigenschaft viel zu schwach, um eine so lebhafte Wirkung auf Metall zu erklären.

Wir betrachten nun zunächst die Versuche, bei denen Wasser vorhanden war, also I, II, III und IV und für sie ist nach Obigem der erste Teil der Reaktion, wie folgt, zu formulieren:

$$Co + 2\,NH_2OH \cdot HCl = CoCl_2 + H_2 + 2\,NH_2OH \qquad (I).$$

1) Ann. 307 (1899), 337.
2) Rec. trav. chim. 11 (1892), 32.
3) Z. anorg. Chem. 16 (1898), 463.

Da aber bei Versuch V kein Gas entwickelt wurde, bei Versuch III nur wenig, sicherlich nicht so viel, als dem quantitativ umgewandelten Kobalt hätte entsprechen müssen, da vor allem bei Versuch VII kein Wasserstoff nachgewiesen werden konnte, so mußte der Wasserstoff sofort in der Lösung zur Reduktion verwendet worden sein. Reduktionsfähig war nur das nach Gleichung I entwickelte und das überschüssige Hydroxylammoniumchlorid; also ist Gleichung II so zu formulieren:

$$NH_2OH + H_2 = NH_3 + H_2O \qquad \text{(II a)}$$

$$NH_2OHHCl + H_2 = NH_4Cl + H_2O \qquad \text{(II b)}$$

Nach Gleichung I und II konnten nun die folgenden Stoffe aufeinander wirken:

Co, $CoCl_2$, $NH_2OH \cdot HCl$, NH_4Cl, NH_2OH, NH_3, H_2O, C_2H_5OH.

Eine Beteiligung des Alkohols an der Reaktion ist nicht anzunehmen; Kobalt und Hydroxylammoniumchlorid wirken in der besprochenen Weise aufeinander; die Frage, ob Kobaltochlorid und Ammoniumchlorid Doppelsalze bilden konnten, soll vorerst beiseite gelassen werden. Es bleiben also Hydroxylamin, Ammoniak und deren Einwirkung auf Kobaltochlorid der Betrachtung übrig.

Das bei Versuch VII erhaltene Gas war Stickoxydul. Die Bildung desselben kann, wie folgt, formuliert werden:

$$4NH_2OH = N_2O + 2NH_3 + 3H_2O \qquad \text{(III a)}$$

oder, da das Hydroxylammoniumchlorid das einzige, Sauerstoff abgebende Agens in der Lösung war:

$$2NH_2OH + 2NH_2OH \cdot HCl = N_2O + 2NH_4Cl + 3H_2O. \qquad \text{(III b)}$$

Damit ist die Entstehung des Stickoxyduls erklärt und es bleibt noch die Wirkung von Hydroxylamin und Ammoniak auf Kobaltochlorid zu betrachten. Die Wirkung des ersteren ist schon auf S. 13 und 14 des experimentellen Teiles beschrieben; sie führt zur Bildung eines Oxychlorides:

$$4CoCl_2 + 6NH_4OH + H_2O = CoCl_2 \cdot 3CoCl_2 \cdot 3^1/_2 H_2O + 6NH_4Cl \qquad \text{(IV a)}$$

Daß auch Hydroxylamin wie Ammoniak als Base wirkt, ist bei ihrer Ähnlichkeit theoretisch sehr wahrscheinlich, auch nach den Literaturangaben, wonach Hydroxylamin aus Kobaltlösungen einen schmutzig pfirsichblütfarbenen Niederschlag ausfällt[1]), und wird durch folgende Betrachtung noch erhärtet.

Bei Versuch IV wurde das Oxychlorid und zwar in bedeutender Menge erhalten, bei Versuch V dagegen die Verbindung: $CoCl_2 \cdot 2NH_2OH$. Die beiden Versuche unterschieden sich in Anordnung und Verlauf nur dadurch, daß beim ersten wasserhaltiger, beim zweiten wasserfreier Alkohol zur Lösung verwendet wurde. Also verhinderte im ersten Falle das Wasser die Bildung von $CoCl_2 \cdot 2NH_2OH$ und führte zu der von $CoCl_2 \cdot 3CoO \cdot 3^1/_2H_2O$, was nur zu erklären ist, wenn man annimmt, daß das Hydroxylamin als Base wirkte, also nach der Gleichung:

$$4CoCl_2 + 6NH_2OH + 7H_2O = CoCl_2 \cdot 3CoO \cdot 3^1/_2H_2O + 6NH_2OHHCl. \qquad (IVb)$$

Versucht man, den Reaktionsmechanismus unter Nichtbeachtung der unwesentlichen Nebenreaktionen zu formulieren, so ergibt sich folgendes Bild:

$$8Co + 16NH_2OHHCl = 8CoCl_2 + 16H + 16NH_2OH$$

$$16H + 8NH_2OH = 8H_2O + 8NH_3$$

$$8NH_2OH = \underline{2N_2O} + 4NH_3$$

$$8CoCl_2 + 5H_2O + 8H_2O + 12NH_3$$

$$= \underline{2CoCl_2 \cdot 6CoO \cdot 7H_2O + 12NH_4Cl}\ ^2).$$

Da jedoch die Umsetzung quantitativ in andern Bahnen verläuft, so bleibt auch unverändertes Kobaltochlorid übrig.

Das auf S. 14 erwähnte Auftreten von Ammoniak erklärt sich aus der Anwesenheit des Ammoniumchlorids, das bekanntlich beim Eindampfen Ammoniak abgibt.

1) Spiegel: Der Stickstoff, S. 536.

2) Das in die Reaktion Eingebrachte ist fein unterstrichen (———).
Das Endresultierende ist halbfett unterstrichen (———).
Das Wiederverwendete ist nicht unterstrichen.

Wesentlich einfacher gestaltet sich die Betrachtung der Versuche V und VI. Da dabei kein Wasser vorhanden war, so konnte das Hydroxylamin auch keine basischen Eigenschaften betätigen, sodaß sich die Reaktion darstellt als Ersetzung des Wasserstoffs durch Kobalt:

$$Co + 2\,NH_2OHHCl = 2\,NH_2OH \cdot CoCl_2 + H_2. \qquad (I)$$

Der Wasserstoff wirkt reduzierend auf das überschüssige Hydroxylammoniumchlorid:

$$2\,H + NH_2OHHCl = H_2O + NH_3HCl. \qquad (II)$$

Die so entstandene geringe Wassermenge wird durch den absoluten Alkohol unschädlich gemacht.

Bei den Arbeiten über Eisen, Kupfer und Nickel wurden, wie eingangs angegeben, auch Doppelsalze mit Ammoniumsalzen und Ammoniakadditionsprodukte erhalten. Da auch in unserm Fall Ammoniak und Ammoniumchlorid in dem Reaktionsgemisch vorhanden waren, so drängt sich die Frage auf, warum Verbindungen des Kobalts mit ihnen sich nicht bildeten.

Aus den Literaturangaben läßt sich die Frage beantworten. Es finden sich folgende Verbindungen beschrieben:

1. $CoCl_2 \cdot 6\,NH_3$; es entsteht, wenn man Kobaltochlorid mit überschüssigem Ammoniak erhitzt, bis der zuerst ausfallende grünlichblaue Niederschlag zu einer rosenroten Flüssigkeit sich gelöst hat (Frémy, Rose);

2. $CoCl_2 \cdot 4\,NH_3$; erhalten aus dem trocknen Chlorid und gasförmigem Ammoniak[1]);

3. $CoCl_2 \cdot 2\,NH_3$; beim Erhitzen von $CoCl_2 \cdot 6\,NH_3$ auf 120°[2]) erhalten;

4. $CoCl_2 \cdot NH_4Cl \cdot 6\,H_2O$; erhalten von Hautz[3]) aus Kobaltochlorid und Ammoniumchlorid in salzsaurer Lösung.

1) H. Rose (Pogg. 20 (1830), 157).

2) H. Rose (Unters. üb. ammoniakalische Kobaltoverbindungen, Heidelberg (1871)).

3) Ann. 66 (1867), 284.

Bei freiwilligem Verdunsten von Kobaltochlorid und Ammoniumchlorid entsteht nach Merrick[1]) nur ein kristallinisches Gemenge beider Salze;

5. $CoCl_2 \cdot NH_3 \cdot NH_4Cl$; aus dem zweiten Salz beim Schmelzen; auch beim Erhitzen von Kobaltochlorid im Dampfe von Ammoniumchlorid[2]) zu gewinnen.

Die Verbindung $CoCl_2 \cdot NH_4Cl \cdot 6H_2O$ wäre in Ansehung unserer Reaktionsbedingungen noch am ehesten zu erwarten gewesen; doch entsteht sie offenbar nur in salzsaurer Lösung, da ja auch Merrick aus den Lösungen ihrer Komponenten sie nicht erhalten konnte. Für die anderen aufgezählten Verbindungen war die Entstehungsmöglichkeit nicht gegeben. Dagegen gleichen unsere Reaktionsverhältnisse ganz denen, welche Habermann[3]) der Darstellung seines Oxychlorids zu Grunde legte; daß er dabei Kobaltammoniakverbindungen erhalten hätte, erwähnt er nicht.

Es erübrigt noch, über die mit den Oxychloriden angestellten Versuche einiges zu sagen. Versucht man eine Strukturformel der Verbindung $CoCl_2 \cdot 3CoO \cdot 3^1/_2 H_2O$ aufzustellen, um sich ein Bild von dem Verlauf der Reaktion machen zu können, so ist dies nur dann möglich, wenn man zwei- und dreiwertiges Kobalt im Molekül annimmt. Ein dreiwertiges Kobaltatom anzunehmen aber ist unzulässig einmal, weil bei seiner Bildung in unserm Fall Wasserstoff vorhanden war, und zweitens, weil es nach seiner Bildungsart und Zusammensetzung dem Kupferoxychlorid analog ist, also auch für dieses ein dreiwertiges Kupferatom angenommen werden müßte. Läßt man aber das Wasser unberücksichtigt, so kann man sich die Reaktion auf folgende Weise vorstellen:

1) Chem. News 36 (1877), 115.
2) H. Rose, l. c.
3) Monatsh. 5, (1884), 432. (siehe S. 15 und 16 dieser Arbeit).

$$\begin{array}{ll} & Cl \quad |H\,Cl|NH_2OH \\ Co & O \quad 2H \quad ClNH_2OH \\ Co & \\ & O + 2H \quad ClNH_2OH = 4\,CoCl_2 \cdot 2\,NH_2OH + 2\,HCl \\ Co & \\ Co & O \quad 2H \quad ClNH_2OH \\ & Cl \quad |H\,Cl|NH_2OH \end{array} \qquad \text{(I)}$$

und weiter

$$CoCl_2 \cdot 2NH_2OH + 2HCl = CoCl_2 + 2\,NH_2OH \cdot HCl. \qquad \text{(II)}$$

Die Gleichung I rechtfertigt sich aus der Erfahrung, daß zur Lösung von einem Verbindungsgewicht des $CoCl_2 \cdot 3\,CoO \cdot 3^1/_2 H_2O$ acht Verbindungsgewichte des Hydroxylammoniumchlorids nötig sind; die Gleichung II daraus, daß die Verbindung $CoCl_2 \cdot 2NH_2OH$, in Alkohol suspendiert, durch Salzsäure nach (II) zersetzt wird.

Eigentümlich ist es, daß auch von dem Sulfat acht Mol Oxychlorid zur Lösung nötig waren, obwohl man bei der zweibasischen Säure nur die Hälfte hätte erwarten sollen.

Auch hier, in der Lösungfähigkeit für basische Chloride, zeigen die Hydroxylammoniumsalze wieder sauern Charakter, der beim Oxalat, entsprechend der Schwäche dieser Säure, zur Lösung des Kobaltoxychlorides nicht mehr ausreicht, dagegen das leichter lösliche Kupferoxychlorid noch lösen kann.

Wie vorhin gezeigt wurde, ist es unmöglich, auf Grund der herrschenden Anschauungen über die Atomvalenz eine befriedigende Formel für das Oxychlorid: $CoCl_2 \cdot 3\,CoO \cdot 3^1/_2 H_2O$ aufzustellen. Versucht man auf der gleichen Basis für die große Zahl der vorn angeführten Hydroxylaminmetallverbindungen Strukturformeln aufzustellen und auf Grund dieser eine Übersicht über den Wirrwarr von Verbindung zu erlangen, um dann auch den von uns erhaltenen Verbindungen ihren Platz anzuweisen, so zeigt sich die herrschende Valenztheorie unvermögend, das Geforderte in befriedigender Weise zu leisten.

Wir greifen daher gerne zu einer Theorie, welche A. Werner in seinem Buche „Neuere Anschauungen auf

dem Gebiete der anorganischen Chemie“ 2. Auflage zusammenfassend niedergelegt hat, und die immermehr Aufnahme und Bestätigung findet.

Nach Werner hat man zwischen zwei Arten von Valenzen zu unterscheiden, zwischen Hauptvalenzen und Nebenvalenzen.

Als Hauptvalenzen bezeichnet er solche Affinitätswirkungen, welche die Elementaratome oder solchen äquivalente Atomgruppen, die nicht als selbständige Radikale auftreten können, zusammenketten. Die durch Hauptvalenzen gebundenen Atome treten häufig als selbständige Ionen auf.

Die Hauptvalenzzahl der Elementaratome zeigt für andere Elementaratome wechselnde Wertigkeitsstufen; sie ist ferner abhängig von der Natur der sich bindenden Atome und schließlich wird sie auch beeinflußt durch Druck und Temperatur, also physikalische Verhältnisse.

Unter „maximaler Valenzzahl“ versteht man den Zahlenausdruck für die Absättigung der Wertigkeit eines Elementes mit einwertigen Atomen. Neben dieser kann ein Element auch alle niedrigeren Valenzwerte zeigen. Die maximale Valenzzahl eines Elementes ist abhängig von seiner Stellung im periodischen System.

Auch wenn ein Element in seinen Hauptvalenzen abgesättigt ist, kann es noch Valenzkräfte betätigen, die man Nebenvalenzen nennt. Die Nebenvalenzen vermitteln die stabile Verkettung von Radikalen, die als selbständige Moleküle bestehen können. Durch sie gekettete Gruppen können nicht als freie Ionen auftreten. Der maximale Wert der Nebenvalenzzahl ist in den meisten Fällen sechs, er kann auch vier sein.

Verbindungen, welche nur durch Hauptvalenzen zusammengehalten werden, heißen „Verbindungen erster Ordnung“ und bilden die erste große Gruppe der Wernerschen Systematik.

Verbindungen, welche, aus selbständig auftretenden Molekülen bestehend, durch Absättigung von Nebenvalenzen ent-

standen sind, heißen „Verbindungen höherer Ordnung“ und bilden die zweite große Gruppe, zerfallend in zwei Abteilungen, in die Anlagerungs- und in die Einlagerungsverbindungen.

Nach der älteren Valenztheorie nehmen die Sauerstoffsäuren und ihre Salze eine Ausnahmestellung ein, die auf der Zweiwertigkeit des Sauerstoffs und der daraus folgenden Möglichkeit beruht, andere Moleküle unter Übergang in die Hydroxyl- oder substituierte Hydroxylgruppe zu addieren. Dadurch aber wird die Analogie dieser Verbindungen mit anderen Doppelverbindungen, entstanden durch die Vereinigung von Fluoriden, Jodiden u. s. w. verwischt, ja sie ist theoretisch unmöglich. Da ferner nach den Valenzformeln der Hydroxylwasserstoff oder dessen Substituent leicht beweglich ist, so sind auch Verbindungen, bei welchen eine solche Beweglichkeit nicht vorhanden ist (wie bei den Äther-, Ammoniak-, Hydroxylaminverbindungen) von der vergleichenden Betrachtung ausgeschlossen.

All diese Verbindungen gehören zu den Anlagerungsverbindungen; in ihnen sind die Moleküle durch Nebenvalenzen nebeneinander gelagert: koordiniert.

In den Einlagerungsverbindungen schiebt sich zwischen das Zentralatom und das in direkter Bindung mit ihm befindliche Atom eine Atomgruppe ein, durch eine Nebenvalenz an das Zentralatom geknüpft; sie befindet sich in dessen erster Sphäre oder Zone; das früher in erster Zone befindliche Atom wird in die zweite gedrängt und befindet sich nun in „indirekter Bindung“, gehört aber valenzchemisch wie früher zum Zentralatom; mit diesem Übergang in die zweite Zone ist auch der Übergang in den Ionenzustand gegeben.

Um nun Valenz- und Koordinationslehre miteinander zu verknüpfen, ist die Einführung eines neuen Begriffes, der „Koordinationszahl“ nötig; darunter versteht man den Zahlenausdruck der in der ersten Zone durch Haupt- oder Nebenvalenzen gebundenen Atome oder Atomgruppen. Ist der höchstmögliche Wert erreicht, so spricht man von der „maxi-

malen Koordinationszahl“: das Zentralatom ist dann „koordinativ gesättigt“. Die maximale Koordinationszahl ist für die meisten Verbindungen sechs, für Kohlenstoff und den ihm im periodischen System benachbarten Elementen Bor- und Stickstoff gleich vier; in vereinzelten Fällen scheint sie bis acht zu steigen.

Die weiteren Folgerungen, welche Werner aus der maximalen Koordinationszahl und anderem zieht, so wie die detaillierte Ausgestaltung seines Systems liegen außerhalb des Zweckes unsrer Darstellung.

Machen wir nun noch die Anwendung auf unsern Fall, so gehören die gefundenen wie die vorn angeführten Hydroxylaminverbindungen sämtlich zu den Verbindungen höherer Ordnung.

In der Verbindung:

$$\begin{matrix} NH_2OH \\ NH_2OH \end{matrix} \cdots\cdots CoCl_2$$

haben wir wohl eine Anlagerungsverbindung zu sehen, in welcher zwei Verbindungen erster Ordnung durch Absättigung von Nebenvalenzen aneinander gekettet sind.

Das gleiche dürfte für die Verbindung:

$$\begin{matrix} NH_2OH \\ H_2O \\ H_2O \end{matrix} \cdots\cdots CoSO_4$$

gelten.

Es sind hier an Stelle von einem Molekül Hydroxylamin zwei Moleküle Wasser koordiniert worden, wofür sich aus der Literatur noch folgende Beispiele zusammenstellen lassen:

$BaCl_2 \cdot NH_2OH \cdot 2H_2O$; $MnSO_4 \cdot NH_2OH2H_2O$; $CoSO_4 \cdot NH_2OH \cdot 2H_2O$;

dagegen $MnCl_2 \cdot 2NH_2OH$; $CoCl_2 \cdot 2NH_2OH$;

doch läßt sich für die Sulfate noch eine andere Möglichkeit denken.

In einer Reihe von Sulfaten überschreitet nämlich der Gehalt an Wassermolekülen die gewöhnliche Koordinationszahl sechs, z. B. bei: $CoSO_4 + 7H_2O$; $ZnSO_4 + 7H_2O$; $NiSO_4 + 7H_2O$; $MnSO_4 + 7H_2O$; dagegen: $CoCl_2 + 6H_2O$; $ZnCl_2 + 6H_2O$; $NiCl_2 + 6H_2O$; $MnCl_2 + 6H_2O$.

Werner nimmt daher und aus andern, hier nicht zu wiederholenden Gründen an, daß das eine Wassermolekül an den Sulfatrest geknüpft sei. Nun finden sich in unsrer Zusammenstellung folgende Sulfate mit Wasser:

$[Co_2 \cdot 12NH_2OH](SO_4)_3 \cdot 2H_2O$; $[Pt \cdot 4NH_2OH]SO_4 \cdot H_2O$;

dagegen $[Co \cdot 6NH_2OH]Cl_3$; $[Pt \cdot 4NH_2OH](OH)_2$;

$[Co \cdot 6NH_2OH]Br_3$; $[Pt \cdot 4NH_2OH]Cl_2$;

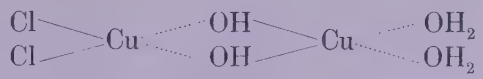
$[Co \cdot 6NH_2OH](NO_3)_3$; $[Pt \cdot 4NH_2OH]C_2O_4$;

$[Co_2 \cdot 12NH_2OH](C_2O_4)_3$;

ferner: $HgSO_4 \cdot 2NH_2OH \cdot H_2O$; $MnSO_4 \cdot NH_2OH \cdot 2H_2O$; $CoSO_4 \cdot NH_2OH \cdot 2H_2O$; dagegen: $HgCl_2 \cdot 2NH_2OH$; $MnCl_2 \cdot 2NH_2OH$; $CoCl_2 \cdot 2NH_2OH$.

Wenn nun auch in den vorliegenden Beispielen nur in den Fällen, wo die maximale Nebenvalenzzahl erreicht ist, also bei den Kobalti- und den Platoverbindungen, der Schluß erlaubt ist, daß das überzählige Wassermolekül am Säurerest hänge, so legen doch auch die andern diese Möglichkeit nahe; auf jeden Fall sind sie ein hübsches Beispiel dafür, wie die Absättigung von Hauptvalenzen die Besetzung der Nebenvalenzen beeinflußt.

Für die Verbindung $CoCl_2 \cdot 3CoO \cdot 3^1/_2 H_2O$ dürfte wohl eine analoge Strukturformel aufzustellen sein, wie sie A. Werner[1]) für das basische Kupferchlorid: $CuCl_2 \cdot Cu(OH)_2 \cdot 2H_2O$ angegeben hat.



1) l. c. S. 142.

Das Resultat der Arbeit, kurz zusammengefaßt, ist folgendes:

Kobalt, allgemein: Metall wird bei Anwesenheit von Wasser von solchen Hydroxylammoniumsalzen gelöst, deren Säuren in freiem Zustand das Metall zu lösen vermögen. Die dabei freiwerdende Base zersetzt sich teilweise, namentlich bei höherer Temperatur, unter Bildung von Stickoxydul.

Eine verdünnte wasserhaltige Lösung von Hydroxylamin fällt aus Kobaltochloridlösungen das Oxychlorid: $CoCl_2 \cdot 3CoO \cdot 3^1/_2 H_2O$.

Metallhydroxylaminverbindungen lassen sich in manchen Fällen auf vorteilhafte Weise, wo andre Darstellungsweisen versagen, aus basischen Metallsalzen und Hydroxylammoniumsalzen gewinnen.

Auf diese Weise ist die neue Verbindung: $2CuC_2O_4 \cdot 4NH_2OH \cdot C_2O_4H_2 \cdot 4H_2O$, sowie die auf andre Weise schon erhaltenen Verbindungen: $CoCl_2 \cdot 2NH_2OH$ und $CoSO_4 \cdot NH_2OH \cdot 2H_2O$ dargestellt worden.

Diese Verbindungen sind, mit den andern Metallhydroxylaminverbindungen zusammengestellt, ein neuer hübscher Beleg für die Anwendungsfähigkeit der Wernerschen Theorie.

Die Arbeit wurde in Prof. Dr. Wittsteins Laboratorium in München auf Anregung von Herrn Dr. Wilhelm Sieber, dem Inhaber des genannten Laboratoriums, ausgeführt.

II. Zur Kenntnis von Platin und Gold.

Einleitung.

Wie jede bedeutende Theorie auf naturwissenschaftlichem Gebiete, indem sie den gesammelten Erfahrungsstoff zu einem leicht faßlichen ordnet und gestaltet, gleichzeitig innerhalb des geschaffenen Rahmens der Forschung neue Gebiete zur Betätigung anweist, so ist dies auch bei A. Werners Lehre von der Valenz und Koordination und der darauf gebauten Systematik der anorganischen Verbindungen der Fall. Im Vorigen hat sie uns geholfen, die große Anzahl gefundener Metallhydroxylaminverbindungen zu gruppieren; im Folgenden seien einige neue Verbindungen mitgeteilt, zu deren Darstellung Werners Theorie die Veranlassung gegeben hat.

Eine Reihe von Verbindungen, welche von den Forschern in der anorganischen Chemie vielfach vernachlässigt worden ist und der A. Werner in seinem Buche „Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie", 2. Aufl., besondere Aufmerksamkeit widmet, ist die von ihm unter dem Namen der „Halogenosäuren und Halogenosalze" zusammengefaßte Gruppe.

Nach Werner ist kein wesentlicher Unterschied im Entstehen und Verhalten der Sauerstoffsäuren und deren Salze einerseits und den Halogendoppelsalzen und den Metallhalogenwasserstoffsäuren andrerseits, weshalb er, um diese Analogie besser hervorzuheben, die letzteren Verbindungen „Halogenosäuren" und „Halogenosalze" nennt. „Wie säurebildende und

basenbildende Oxyde in einem gewissen Gegensatz stehen, der durch ihre Vereinigung zu Sauerstoffsalzen gleichsam ausgeglichen wird, so zeigen auch Fluoride, Chloride u. s. w. verschiedener Elemente einen Unterschied in ihrem chemischen Charakter, der ihre Fähigkeit, sich unter Bildung komplexerer Verbindungen zu vereinigen, wenn auch nicht absolut bedingt, so doch in hohem Maße verstärkt". Wir haben also, analog wie bei den Oxyden, zwischen basischen und sauren Halogeniden zu unterscheiden. Folgende Beispiele mögen dies erläutern:

$$Cl_4Pt + 2ClR = PtCl_6R_2$$
$$Cl_3Au + ClR = AuCl_4R \text{ u. s. w., wie bei}$$
$$O_3S + OR_2 = SO_4R_2 \text{ u. s. w.}$$

In diesen Verbindungen ist das Metallatom mit den Halogenatomen zu einem Komplex vereinigt, welcher im Falle der elektrolytischen Dissoziation als komplexes Säureion auftritt, z. B.

$$[PtCl_6]H_2 \rightarrow [PtCl_6]^{--} + 2H^+$$
$$[AuCl_4]H \rightarrow [AuCl_4]^{-} + H^+, \text{ wie bei}$$
$$[SO_4]H_2 \rightarrow [SO_4]^{--} + 2H^+.$$

Seine weiteren Ausführungen über die Analogie zwischen Halogeno- und Sauerstoffsäuren und anderes hiezu Gehöriges seien, als über unsern Zweck hinausgehend, hier nicht wiederholt.

Für die Richtigkeit seiner Anschauungen weiteres Material zu beschaffen ist der Zweck der im folgenden beschriebenen Versuche gewesen, die ich nach Vollendung der vorangehenden Untersuchung in der anorganischen Abteilung des chemischen Universitätslaboratoriums zu Erlangen auf Veranlassung von Herrn Professor Dr. A. Gutbier ausführte.

Über Bromosalze des Platins.

Literatur.

In der uns zugänglichen Literatur finden sich von Alkalibromosalzen des Platins beschrieben das Natrium-, das Ammonium- und das Kaliumhexabromoplatineat.

Das Natriumhexabromoplatineat von der Formel $Na_2PtBr_6 + 6H_2O$ wurde von Thomson[1]) erhalten in unregelmäßigen meist tafelförmigen Prismen, indem er eine konz. wässerige Lösung von Wasserstoffplatinechlorid mit wässrigem Bromwasserstoff bis zur Verflüchtigung der Salzsäure erhitzte und dann mit 2 Mol. Natriumbromid versetzte.

Das Kaliumhexabromoplatineat, K_2PtBr_6, wurde erhalten durch Abdampfen von Wasserstoffplatinechlorid mit überschüssigem Kaliumbromid[2]). Es kristallisierte in schönen roten Oktaedern). Ein Teil ist bei 20° in 48,5 Teilen Wassers, bei 100° in 10 Teilen Wassers löslich[4]).

Das Ammoniumhexabromoplatineat, $(NH_4)_2PtBr_6$, wurde in glänzenden Oktaedern erhalten[5]). 100 Teile der bei 20° gesättigten Lösung enthalten 0,59 Teile des Salzes.

Von organischen Ammoniumbromosalzen des Platins finden wir beschrieben die Hexabromoplatineate des Di- und Trimethylammoniums[6]), Di- und Triäthylammoniums[7]), Mono-, Di- und Trimethylammoniums[8]), n- und i-Propylammoniums, n- und i-Butylammoniums, Äthylendiammoniums, Propylendiammoniums.

---

1) J. prakt. Chem. [2] 15 (1877), 295.
2) Chem. News 41 (1880), 118.
3) Gmelin-Kraut, Handbuch, III, 1163.
4) Topsoe l. c.
5) Halberstadt l. c.
6) Pitkrin, Halberstadt l. c.
7) Z. Kryst. 6 (1882), 462.
8) Z. Kryst. 8 (1884), 246.

Experimenteller Teil.

Als Ausgangsmaterial für das Wasserstoffplatinebromid wurde Platinechlorid verwendet, welches von der Firma W. C. Heraeus in Hanau a. Main bezogen war. Das Chlorid wurde auf dem Wasserbade mit mäßig verdünnter Bromwasserstoffsäure wiederholt eingedampft, bis die Umwandlung in das Bromid vollständig war. Diese Art der Darstellung ist von A. Gutbier und seinen Mitarbeitern gefunden worden und ausführlich beschrieben[1]).

Zur Darstellung der untenbeschriebenen Salze wurde eine wässrige, bromwasserstoffhaltige Lösung des Wasserstoffplatinebromids von bestimmtem Gehalte mit einer konzentrierten Lösung des zur Salzbildung gewählten Metallbromids versetzt, der ausgefallene Niederschlag aus heißer verdünnter Bromwasserstoffsäure umkristallisiert, auf dem Filter mit verdünnter Bromwasserstoffsäure gewaschen und auf Fließpapier an der Luft getrocknet.

Die quantitative Bestimmung des Platins wurde analog der Methode ausgeführt, wie sie A. Gutbier zur Bestimmung des Iridiums in den Hexahalogenoirideaten[2]) verwendete: Die Substanz wurde in einem Rosetiegel mit schwacher Flamme solange erhitzt, bis kein Sublimat mehr wegging, dann über dem Teklubrenner geglüht, bis kein Anflug von Kohlenstoff mehr zu sehen war und schließlich im Wasserstoffstrom geglüht und abgekühlt.

1) Ber. **22** (1909), 4243.
2) Z. physik. Chem. **47** (1905), 23.

Die Alkalisalze wurden nach dem Glühen im Wasserstoffstrome zur Entfernung des Alkalihalogenids bis zum Verschwinden der Halogenreaktion mit heißem Wasser ausgewaschen; das Platin wurde dann nochmals in oben beschriebener Weise behandelt.

Die Angaben über Farbe, kristallographische Verhältnisse u. s. w. beziehen sich auf die umkristallisierten Produkte; Ausnahmen davon sind bei der Einzelbeschreibung der Salze ausdrücklich erwähnt.

A. Anorganische Bromosalze des Platins.

1. Ammoniumhexabromoplatineat: $(NH_4)_2PtBr_6$.

Fällt als dunkelbraunroter Niederschlag bei der Vereinigung der Lösungen der Komponenten aus; ist in heißem Wasser sehr leicht löslich und kristallisiert in tiefdunkelbraunen, schön ausgebildeten Oktaedern.

0,1634 g Sbst.: 0,0447 g Pt.
$H_8N_2PtBr_6$. Ber. Pt : 37,43 %.
Gef. „ : 27,36 %.

2. Kaliumhexabromoplatineat: K_2PtBr_6.

Fällt als braunroter Niederschlag aus; in heißem Wasser ist es noch leichter löslich als das Ammoniumsalz. Kristallisiert in dunkelbraunen Oktaedern.

0,1534 g Sbst.: 0,0400 g Pt.
K_2PtBr_6. Ber. Pt : 26,06 %.
Gef. „ : 25,86 %.

3. Rubidiumhexabromoplatineat: Rb_2PtBr_6.

Fällt als gelbroter Niederschlag aus; ist in verd. wäßrigem Bromwasserstoff schwer löslich.

0,1933 g Sbst.: 0,0457 g Pt.
Rb_2PtBr_6. Ber. Pt : 23,05 %.
Gef. „ : 23,64 %.

4. Caesiumhexabromoplatineat: Cs_2PtBr_6.

Fällt als dunkelgelber Niederschlag, in der Farbe etwas heller als das Rubidiumsalz, aus; ist in verdünntem wässrigem Bromwasserstoff sehr schwer löslich. Die ausgeschiedenen Kristalle sind von roter Farbe, gehören, ebenso wie die vorher beschriebenen Salze, dem regulären System an und sind mit diesen isomorph.

0,2188 g Sbst.: 0,0471 g Pt. — 0,1787 g Sbst.: 0,0377 g Pt.
Cs_2PtBr_6. Ber. Pt : 20,72 %.
Gef. „ : 21,53, 21,04 %.

5. Thalliumhexabromoplatineat: Tl_2PtBr_6.

Fällt als gelbroter Niederschlag, der sich erst nach tagelangem Stehen vollständig zu Boden setzt, aus, wenn man die wässrige Lösung des Thalliumbromids mit etwas mehr als der berechneten Menge von Wasserstoffplatinebromid versetzt; der Niederschlag ist so fein verteilt, daß er teilweise durch das Filter geht; er ist lufttrocken von gelbroter Farbe, in Wasser oder wässrigem Bromwasserstoff praktisch unlöslich und konnte deshalb kristallisiert nicht erhalten werden.

0,1943 g Sbst.: 0,0347 g Pt.
$TlPtBr_6$. Ber. Pt : 17,86 %.
Gef. „ : 18,01 %.

B. Organische Bromosalze des Platins.

1. Aniliniumhexabromoplatineat: $[C_6H_5 \cdot NH_3]_2PtBr_6$.

Scheidet sich beim Zusammenbringen der Komponenten als gelblichroter kristallinischer Niederschlag ab, der aus verdünntem Bromwasserstoff in kristallographisch undefinierbaren, schuppigen und filzigen Kriställchen erhalten wird.

0,2000 g Sbst.: 0,0451 g Pt.
$C_{12}H_{16}N_2Br_6Pt$. Ber. Pt : 22,61 %.
Gef. „ : 22,55 %.

2. **Methylaniliniumhexabromoplatineat:** $[C_6H_5 \cdot NH_2 \cdot CH_3]_2PtBr_6$.

Beim Zusammengießen der gelösten Komponenten scheidet sich bei gewöhnlicher Temperatur ein gelblichroter Niederschlag ab, der aus verdünntem Bromwasserstoff in leuchtend roten Nadeln und dunkelroten breiten Spießen kristallisiert; anscheinend rhombisch; Diamantglanz.

0,1400 g Sbst.: 0,0306 g Pt.
$C_{14}H_{20}N_2Br_6Pt$. Ber. Pt : 21,89 %.
Gef. „ : 21,87 %.

3. **Äthylaniliniumhexabromoplatineat:** $[C_6H_5 \cdot NH_2C_2H_5]_2PtBr_6$.

Der sofort entstehende gelblichrote Niederschlag kristallisiert aus verdünntem Bromwasserstoff in leuchtendroten mikrokristallinischen Nadeln.

0,1250 g Sbst.: 0,0268 g Pt.
$C_{16}H_{24}N_2Br_6Pt$. Ber. Pt : 21,22 %.
Gef. „ : 21,4 %.

4. **Dimethylaniliniumhexabromoplatineat:** $[C_6H_5NH(CH_3)_2]_2PtBr_6$.

Bringt man die Komponenten in saurer Lösung zusammen, so entsteht eine schleimige Fällung, die bei dem Versuche, sie aus verdünntem Bromwasserstoff umzukristallisieren, verharzt. Infolgedessen wurde bei Gegenwart von Alkohol gearbeitet, und man erhielt so nach längerem Stehen der gemischten Lösungen leuchtendrote Kristallaggregate.

0,2560 g Sbst.: 0,0549 g Pt.
$C_{16}H_{24}N_2Br_6Pt$. Ber. Pt : 21,22 %.
Gef. „ : 21,45 %.

5. **Diaethylaniliniumhexabromoplatineat:** $[C_6H_5NH(C_2H_5)_2]_2PtBr_6$.

Hier traten dieselben Erscheinungen auf, wie bei der letztgenannten Verbindung; infolgedessen wurde auch hier bei Gegenwart von Alkohol gearbeitet. Man gewann nach einigen Tagen große prismatische Kristalle von leuchtendroter Farbe.

0,2070 g Sbst.: 0,0409 g Pt.
$C_{20}H_{32}N_2Br_6Pt$. Ber. Pt : 20,00 %.
Gef. „ : 19,76 %.

6. o-Phenylendiammoniumhexabromoplatineat: $[C_6H_4(NH_3)_2]PtBr_6$.

Bei Zugabe der kaltgesättigten, wässrigen Lösung des Salzes zu Platinebromid scheidet sich nach einiger Zeit ein brauner, unschön aussehender Niederschlag ab; bei längerm Stehen kristallisieren glänzende, braungelbe Nadeln aus; nur das kristallinische Produkt wurde, ohne umkristallisiert zu sein, zur Analyse verwendet. Monoklin; tafelige Kriställchen von der Form $\infty P \cdot + P\infty \cdot \infty \breve{P}\infty$; braun, in durchfallendem Licht gelbrot, starker Pleochroismus c = orange, a = gelb; Auslöschungsschiefe auf $\infty P\infty$ 4°; Ebene der optischen Axen $\perp \infty P\infty$; spaltbar nach $\infty \breve{P}\infty$ und oP.

0,1430 g Sbst.: 0,0378 g Pt.
$C_6H_{10}N_2Br_6Pt$. Ber. Pt : 24,84 %.
Gef. „ : 26,43 %.

7. m-Phenylendiammoniumhexabromoplatineat: $[C_6H_4(NH_3)_2]PtBr_6$.

Nach kurzem Stehen scheiden die vereinigten kalten Lösungen der Komponenten monokline Täfelchen von roter Farbe aus; die Substanz wurde nicht umkristallisiert, sondern nur mit verdünntem Bromwasserstoff gewaschen.

0,2032 g Sbst.: 0,0497 g Pt.
$C_6H_{10}N_2Br_6Pt$. Ber. Pt : 24,84 %.
Gef. „ : 24,57 %.

8. p-Phenylendiammoniumhexabromoplatineat: $[C_6H_4(NH_3)_2]PtBr_6$.

Nach einigem Stehen der kalt vereinigten Lösungen beginnt die Ausscheidung von wohlausgebildeten Kristallen; sie wurden nicht umkristallisiert. Monokline dunkelbraunrote metallischschimmernde Prismen von der Form $\infty P \cdot 0P$ oder $-\breve{P}\infty$, manchmal auch $\infty P\infty$; schwach pleochroitisch c dunkelbraun, a und b hellbraun; Auslöschungsschiefe auf ∞P anscheinend 30°.

0,2090 g Sbst.: 0,0517 g Pt. — 0,1663 g Subst.: 0,0412 g Pt.
$C_6H_{10}N_2Br_6Pt$. Ber. Pt : 24,84 %.
Gef. „ : 24,73, 24,77 %.

9. Benzidiniumhexabromoplatineat: $[2C_6H_4NH_3]PtBr_6$.

Fällt sofort bei Vereinigung der heißen Lösungen als schwerer gelbroter Niederschlag aus; löst sich in viel verdünntem heißem Bromwasserstoff mit gelber Farbe. Monoklin, sehr ähnlich Nr. 6, spießige Kristalle, ziemlich stark pleochroitisch; c orangerot, a rotgelb.

0,1336 g Sbst.: 0,0295 g Pt.
$C_{12}H_{14}N_2Br_6Pt$. Ber. Pt : 22,65 %.
Gef. „ : 22,13 %.

10. α-Naphtylammoniumhexabromoplatineat: $[C_{10}H_7NH_3]_2PtBr_6$.

Fällt bei Zugabe der heißen conc. Naphtylammoniumbromidlösung zu dem Platinebromid sofort als schwerer, gelblichroter Niederschlag aus; löst sich schwer in heißem verdünntem Bromwasserstoff mit gelbroter Farbe. Stark zugespitzte, zahnstocherartige rote Kristalle, anscheinend rhomisch $\infty P\infty \cdot \infty P \cdot P \cdot mP$; schräge Spaltrisse deuten jedoch auf das monokline System.

0,1343 g Sbst.: 0,0254 g Pt. — 0,2177 g Sbst.: 0,0414 g Pt. — 0,1371 g Sbst.: 0,0264 g Pt.
$C_{20}H_{20}N_2Br_6Pt$. Ber. Pt.: 20,25 %.
Gef. „ : 18,91, 19,01, 19,11 %.

11. β-Naphtylammoniumhexabromoplatineat: $[C_{10}H_7NH_3]_2PtBr_6$.

Beim Vereinigen der heißen Lösungen fällt sofort ein schwerer gelber Niederschlag aus, der sich in heißem verdünnten Bromwasserstoff nur sehr schwer löst. Monoklin, sehr ähnlich Nr. 6, tafelige, prismatische, rötlichgelbe, winzige Kristalle; verfilzt.

0,1753 g Sbst.: 0,0356 g Pt.
$C_{20}H_{20}N_2Br_6Pt$. Ber. Pt : 20,25 %.
Gef. „ : 20,31 %.

Über Chloro- und Bromosalze des Goldes.

Als Ausgangsmaterial für die Herstellung des Wasserstoffaurichlorids und -bromids wurde Goldchlorid von F. C. Kahlbaum-Berlin verwendet.

Zur Darstellung der Salze wurde ein gemessenes Volumen einer Goldhalogenidlösung von bestimmten Gehalt mit der berechneten Menge des entsprechenden Ammoniumhalogenids versetzt.

Zur Bestimmung des Wassergehaltes wurden die Substanzen 3^h lang im Luftbad auf 105^0 erhitzt.

Im Übrigen gilt sinngemäß alles das, was an der entsprechenden Stelle beim Platin gesagt wurde.

A. Chlorosalze des Goldes.

1. Aethylendiammoniumtetrachloroauriat:

$[(NH_3)_2C_2H_4]2\,AuCl_4 + 2\,H_2O$.

Kristallisiert in geringer Menge aus bei Vereinigung der kalten Lösungen, wobei es gleichgültig ist, ob man das Goldchlorid zum Äthylendiammoniumchlorid hinzugibt oder umgekehrt verfährt; auch bei den übrigen Salzen war es ohne Belang, ob man in der einen oder andern Weise verfuhr. Das Salz ist sehr leicht löslich in heißer verdünnter Salzsäure. Gelbe dicktafelige Kristalle von monoklinem Habitus: $\infty P\infty \cdot \infty P \cdot \infty P\infty \cdot 0P \cdot P\infty$; c dunkelgelb, a hellgelb; Auslöschung auf $\infty P\infty$ 20^0.

0,1118 g Sbst.: 0,0050 g H_2O, 0,0563 g Au. — 0,1066 g Sbst.: 0,0052 g H_2O, 0,0543 g Au.

$C_2H_{14}O_2N_2Cl_8Au_2$. Ber. H_2O : 4,64; Gef. : 4,47, 4,55 %.
Ber. Au : 50,77; Gef. : 50,35, 50,96 %.

2. Propylendiammoniumtetrachloroauriat:

$[C_3H_6 \cdot (NH_3)_2]2\,AuCl_4 + 2\,H_2O$.

Aus den kalt vereinigten Lösungen scheidet es sich in wohlausgebildeten Kristallen aus. Gelbe Täfelchen wie Nr. 1; Auslöschung auf $\infty P\infty$ ca. 10^0; schwach pleochroitisch.

0,1212 g Sbst.: 0,0063 g H_2O, 0,0603 g Au. — 0,1086 g Sbst.: 0,1054 g H_2O, 0,0540 g Au.

$C_2H_{16}O_2N_2Cl_4Au_2$. Ber. H_2O : 4,56; Gef. : 5,20, 4,96 %.
Ber. Au : 49,99; Gef. : 49,75, 49,72 %.

B. Bromosalze des Goldes.

1. Äthylendiammoniumtetrabromoauriat:

$[C_2H_4(NH_3)_2]2\,AuBr_4 + 2\,H_2O$.

Man erhält es aus den kalt vereinigten Lösungen in braunroten Kristallen, die in heißem verdünntem Bromwasserstoff sehr leicht löslich sind. Staubfeine, rote, zu Skeletten verwachsene, rhombisch gestaltete Täfelchen; von der Seite manchmal einseitig ∞P; daher wahrscheinlich monoklin; in auffallendem Lichte bläulicher Metallglanz; pleochroitisch a dunkelrotbraun, b braun.

0,1032 g Sbst.: 0,0039 g H_2O, 0,0356 g Au.

$C_2H_{14}O_2Br_8Au_2$. Ber. H_2O : 3,18; Gef. : 3,78 %.
Ber. Au : 34,81; Gef. : 34,49 %.

2. Propylendiammoniumtetrabromoauriat:

$[C_3H_6(NH_3)_2]2\,AuBr_4 + H_2O$.

Ist noch leichter löslich als das vorige Salz und diesem in seinen kristallographischen Verhältnissen sehr ähnlich.

0,0671 g Sbst.: 0,6012 g H_2O, 0,0233 g Au.

$C_3H_{14}ON_2Br_8Au_2$. Ber. H_2O : 1,59; Gef. : 1,78 %.
Ber. Au : 34,92; Gef. : 34,72 %.

Es sei mir gestattet, Herrn Professor Dr. Alexander Gutbier für die liebenswürdige Zuweisung dieser Arbeit sowie für die hilfreiche Förderung und das mir bewiesene Wohlwollen während derselben, seiner Magnificenz, dem derzeitigen Prorektor der Erlanger Universität, Herrn Professor Dr. Lenk für die in zuvorkommendster Weiser gelieferten kristallographischen Angaben den ergebensten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Ich, Curt Julius Joseph Obermaier, bin geboren am 19. März 1884 zu Lambrecht in der Rheinpfalz als Sohn des Fabrikanten Otto Obermaier und seiner Frau Maria, geb. Hoffmann; bin protestantischer Konfession und bayerischer Staatsangehöriger; habe die Volksschule in Lambrecht, dann das humanistische Gymnasium in Neustadt a. H. besucht; hierauf meiner Militärdienstpflicht beim 2. Feld-Art.-Regt. in Würzburg genügt; habe weiter auf den Universitäten zu Würzburg, München, Berlin und auf dem Polytechnikum zu München dem Studium der Chemie obgelegen und dieses auf der Universität zu Erlangen im W.-S. 1909/10 beendet.